

SÉRIE
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(MENTION SCIENCES)

PAR

M. Albert DONDELINGER

Ingénieur-Chimiste
Préparateur à l'Institut Chimique

1^{re} THÈSE. — ETUDE DE BASES INDANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Juin 1925 devant la Commission d'examen

MM. GUNTZ.....	<i>Président.</i>
BOURION.....	} <i>Examineurs.</i>
COURTOT	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(MENTION SCIENCES)

PAR

M. Albert DONDELINGER

Ingénieur-Chimiste
Préparateur à l'Institut Chimique



1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE BASES INDANIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Juin 1925 devant la Commission d'examen

MM. GUNTZ *Président.*

BOURION..... }
COURTOT } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1925

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. PETIT

Assesseur : M. GAIN

Professeurs honoraires :

MM. HALLER, BLONDLOT, CARTAN, BLAISE,
LE MONNIER, THOULET, MULLER, GUYOT

Chargé de cours honoraire :

M. MILLOT

Professeurs :

MM. PETIT.....	Chimie Agricole.
VOGT.....	Mathématiques appliquées.
GUNTZ.....	Chimie Minérale.
CUÉNOT.....	Zoologie.
GAIN.....	Botanique.
GUTTON.....	Physique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT.....	Electrotechnique.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
DARMOIS E.....	Physique.
VAVON.....	Chimie organique.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.
LONGCHAMBON.	Minéralogie.
FALLOT.....	Géologie.
DARMOIS G.....	Analyse supérieure.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
GRUMBACH....	Physique.
CROZE.....	Physique.

Chargés de Cours :

MM. JOLY.....	Géologie de Lorraine.
CORNUBERT...	Chimie.

Maîtres de Conférences :

MM. MENTRÉ.....	Mécanique appliquée.
RAYBAUD.....	Botanique.

Secrétaire : M. BERTRAND

A MON MAITRE

MONSIEUR CH. COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A. DONDELINGER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON PÈRE

A MA SŒUR ET A MON FRÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

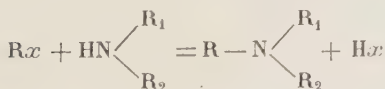
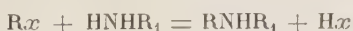
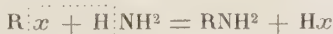
ÉTUDE DE BASES INDANIQUES

Par M. A. DONDELINGER

INTRODUCTION

Un grand nombre de dérivés halogénés sont susceptibles de réagir sur l'ammoniaque, sur les amines aliphatiques, sur les amines aromatiques primaires et secondaires pour former avec élimination d'hydracide les bases primaires, secondaires et tertiaires correspondantes.

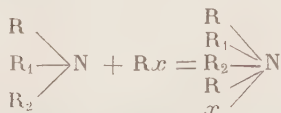
Les réactions qui se produisent sont du type :



Dans ces réactions R désigne un radical alcoolique ou phénolique, x un halogène Cl, Br, I et R₁, R₂ des radicaux qui peuvent être alcooliques ou phénoliques.

Dans le cas de l'action de l'ammoniac sur un halogénure alcoolique, les trois réactions mentionnées se produisent en général simultanément, de même qu'une quatrième : il se forme un sel d'ammonium quaternaire par addition de l'ha-

logénure à l'amine tertiaire, l'azote devenant ainsi pentavalent d'après la réaction :



Cependant les composés halogénés n'agissent pas tous avec la même facilité sur l'ammoniac et sur les amines.

L'halogène, dans les substances organiques, présente, en effet, le plus souvent des différences assez notables dans ses propriétés suivant qu'il est lié à un atome de carbone d'un système cyclique, ou à un atome de carbone d'une chaîne ouverte. L'halogène fixé à un radical alcoolique, c'est-à-dire l'halogène fixé aliphatiquement, est en général facilement mobile et réagit aisément. Au contraire, l'halogène fixé à un noyau aromatique est d'habitude plus difficilement mobile que le même halogène fixé sur une chaîne latérale. C'est ainsi que le bromo et le chlorobenzène ne donnent que des traces d'aniline par action de l'ammoniaque à 230°. De même dans l'ortho, le méta et le parachlorotoluène, le chlore est difficilement mobile et ne se laisse pas déplacer par l'ammoniaque. Ce même atome de chlore transporté dans la chaîne latérale, devient facilement mobile ; dans le chlorure de benzyle $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{Cl}$ le chlore est facilement remplaçable par l'ammoniac et par des amines (1).

L'atome d'halogène fixé sur le noyau benzénique, incapable de réagir sur l'ammoniac, devient mobile si la molécule benzénique contient certains autres substituants ou si l'on opère en présence de catalyseurs appropriés. Les substituants ren-

(1) FINKELSTEIN, B. (1910), 43, 1529, a indiqué une méthode pour déterminer qualitativement qu'un halogène est fixé à un carbone ne portant que des liaisons simples, ou à un carbone portant une double liaison ou à un noyau, en se basant sur les grandes différences de réaction de l'halogénure avec NaI, différences qui sont fonction de l'un ou de l'autre de ces modes de fixation. Cependant cette méthode n'a pas de caractère général.

dant l'halogène mobile dans le noyau benzénique sont surtout les groupes nitrés et sulfonés. Mais la mobilité dépend aussi de la position du substituant dans la molécule. C'est ainsi que dans le métachloronitrobenzène, le chlore n'a aucune mobilité, alors qu'il est assez mobile dans ses isomères ortho et para. Plus le nombre de substituants NO^2 ou SO^3H devient grand dans la molécule aromatique halogénée, plus la mobilité de l'halogène devient grande. Alors que l'ammoniaque n'agit qu'à température relativement élevée sur les chloromononitrobenzènes, il réagit déjà à température moins élevée sur les chlorodinitrobenzènes, et à température ordinaire sur le chlorotrinitrobenzène ou chlorure de picryle. Ullmann ⁽¹⁾ a constaté également une mobilité très grande du chlore dans des composés analogues au chlorure de picryle, où un groupe NO^2 est remplacé par les groupes CO^2H , $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}$ et SO^3H .

A. W. Hofmann ⁽²⁾ a montré dans de nombreux travaux que les halogénures d'alcoyle purement aliphatiques, et les halogénures d'alcoyle arylés, échangent très aisément leur halogène contre un groupe amino, et ceci dans tous les cas.

L'action de l'ammoniaque sur ces halogénures est certainement, avec la réduction des dérivés nitrés, la méthode la plus importante de toutes celles employées pour introduire un groupe amino dans un composé organique. Pour réaliser cette réaction, on chauffe en tubes scellés l'halogénure alcoolique, le plus souvent l'iodure, avec NH^3 en solution alcoolique; pour l'iodure d'éthyle par exemple, il se forme par simple addition des deux molécules, l'iodhydrate d'éthylamine $\text{NH}^3\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$; la réaction va toujours plus loin, et le produit final est formé d'iodhydrates, d'éthylamine, de diéthylamine, de triéthylamine et d'iodure de tétréthylammonium, conformément aux quatre réactions déjà exposées plus haut.

⁽¹⁾ ULLMANN, A. (1909) 366, 79.

⁽²⁾ A. W. HOFMANN, A. (1850) 73, 91; (1850) 74, 159; (1851) 78, 253; (1851) 79, 16.

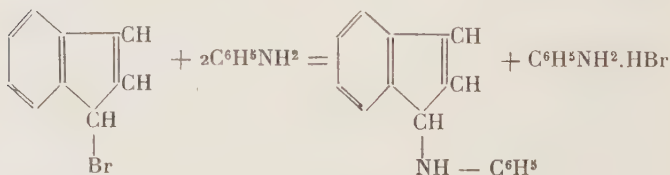
Suivant les conditions expérimentales (nature du solvant, température, constitution de l'halogénure d'alcoyle, etc...) on obtient comme produit principal soit l'un, soit l'autre des composés.

Si l'on veut préparer une amine déterminée, la méthode précédente ne convient que si l'on possède un mode de séparation approprié.

Si au lieu d'ammoniac, on fait réagir sur les halogénures alcooliques, une alcoylamine ou même une arylamine, l'introduction du reste alcoolique se produit facilement dans le groupe amino ⁽¹⁾. Mais là encore, on n'obtient pas une amine déterminée, mais un mélange d'amine inattaquée et d'amine mono- et dialcoylée; la réaction est tout à fait semblable à celle des halogénures alcooliques sur l'ammoniac ⁽²⁾.

Dans toutes les réactions exposées précédemment, excepté dans l'action des halogénures aromatiques, on obtient donc toujours un mélange de plusieurs amines souvent difficiles et longues à séparer.

Dans une conférence ⁽³⁾ faite au laboratoire de M. Haller, M. Courtot a fait connaître, que le bromure d'indényle se condensait avec les amines primaires aromatiques, dès la température ordinaire, pour donner uniquement des amines secondaires. En condensant ce bromure avec l'aniline, il a obtenu de l'indénylphénylamine et du bromhydrate d'aniline suivant la réaction :



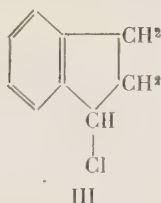
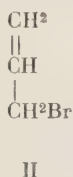
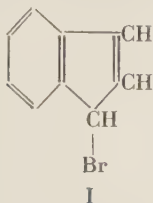
⁽¹⁾ *Ann.*, 74, 128. A. W. HOFMANN, *B.* (1877) 10, 591.

⁽²⁾ SCHOLTZ, *B.* (1891) 24, 2402. GATTERMANN, *B.* (1893) 26, 1856.

⁽³⁾ COURTOT, *Revue générale des Sciences* (1923), p. 607, t. XXXIV.

Cette réaction se produit à température ordinaire avec un notable dégagement de chaleur, et on n'obtient que l'amine secondaire avec de très bons rendements.

La réaction excessivement facile du bromure d'indényle sur l'aniline, pouvait facilement être prévue, étant donné que le bromure d'indényle (I) a une parenté de structure avec le bromure d'allyle (II) et l'iodure d'allyle, dont les aptitudes réactionnelles sont particulièrement bien connues ⁽¹⁾. Par analogie on pouvait s'attendre à une grande réactivité du brome dans le bromure d'indényle, et elle se trouvait expliquée jusqu'à présent par le voisinage de la double liaison à caractère éthylénique.



Pour vérifier l'exactitude de cette analogie nous avons préparé du chlorhydrate d'indène (III) — obtenu pour la première fois par Weissgerber ⁽²⁾ en 1911 en saturant d'acide chlorhydrique de l'indène refroidi à 0° — et nous l'avons condensé avec les amines primaires. Nous avons constaté avec surprise que *dès la température ordinaire* ce chlorure réagit sur l'aniline, l'ortho et la paratoluidine, la xyloidine, la méta et la paranitraniline pour donner les bases secondaires correspondantes, c'est-à-dire l'indanylphénylamine et ses dérivés substitués dans le radical phényle, comme nous l'avons montré dans une communication faite à l'Académie des Sciences ⁽³⁾.

⁽¹⁾ HOUBEN et BRASSERT, *B* (1906) 39, 3239. Ces auteurs ont montré, que le chlorure d'allyle réagit facilement sur l'acide anthranilique, en présence de carbonate de soude, pour donner (quoique avec un faible rendement) l'acide allylanthranilique.

⁽²⁾ *Berichte* (1911) 44, 1442.

⁽³⁾ COURTOT et DONDELINGER, *C. R.*, 177, p. 536 (1923).

Ceci établit nettement, que la mobilité en α dans les composés indéniques, n'est pas due nécessairement au voisinage de la double liaison à caractère éthylénique.

Cette mobilité du même ordre, dans les composés indéniques et indaniques, est attribuable, pour une part à la proximité du groupe phényle, comme c'est le cas du chlore dans le chlorure de benzyle. La mobilité du chlore dans ce dernier composé est cependant beaucoup moins grande que dans les dérivés α -indéniques et indaniques. Le chlorure de benzyle condensé en effet avec l'aniline, l'ortho et la paratoluidine ne donne pas de réaction immédiate; pour la réaliser, il faut chauffer, d'après Fleischer ⁽¹⁾ l'aniline et le chlorure de benzyle en tubes scellés à 160° pendant 24 heures, et d'après Rabant ⁽²⁾ l'orthotoluidine et le chlorure de benzyle à 165°-175° pendant 40 heures ⁽³⁾.

Les dérivés α -indéniques et indaniques, au contraire, réagissent dès la température ordinaire, ce qui semble montrer, que le noyau pentagonal lui même a une action spécifique, pour donner une extrême mobilité aux halogènes qu'il renferme. Les dérivés halogénés indéniques doivent avoir cependant une réactivité plus grande que les dérivés indaniques correspondants, grâce à la double liaison éthylénique présente dans le cycle pentagonal indénique, mais ceci ne pourra être mis en évidence, que par des mesures précises de vitesse de réaction.

En mettant à profit, la grande mobilité du chlore dans le chlorhydrate d'indène, nous avons essayé de condenser ce corps avec l'ammoniac et avec les amines de différentes séries.

L'action directe de l'ammoniac sur le chlorhydrate d'in-

⁽¹⁾ *A.* (1866) 138, 225.

⁽²⁾ *B.* (1891) [3], 5, p. 742.

⁽³⁾ En réalité, la mobilité du chlore dans $C_6H_5.CH_2Cl$ est plus grande qu'on l'admet généralement dans la littérature et nous y reviendrons bientôt.

dène, nous a conduit à une nouvelle synthèse de l'indanylamine, préparée d'abord par Kœnig ⁽¹⁾. Le procédé le plus commode, jusqu'à présent, consistait à partir de l'acide cinnamique, de passer à l'acide phénylpropionique, de convertir ce composé en α -hydrindone ⁽²⁾, de la transformer en oxime, et de réduire celle-ci en α -indanylamine. Signalons en passant, qu'un procédé un peu plus simple que ce dernier consisterait à partir du chlorure d'indane, d'en faire de l'indanol, de transformer celui-ci en hydrindone, d'en faire l'oxime, et de réduire enfin celle-ci en amine.

Par action des bases primaires et secondaires aliphatiques anhydres, sur le chlorhydrate d'indène, nous obtenons de même, avec d'excellents rendements, les indanylamines N-alkylées correspondantes comme nous l'avons indiqué aux *comptes rendus de l'Académie des Sciences* ⁽³⁾ alors que Kipping et Hall ⁽⁴⁾ n'ont pu limiter l'action de l'iodure de méthyle sur l'indanylamine, à la mono et la diméthylindanylamine, mais arrivèrent immédiatement au terme ultime de la réaction, au sel d'ammonium quaternaire, c'est-à-dire à l'iodure de triméthylindanylamine.

Nous avons vu, que le chlorhydrate d'indène se condense à température ordinaire avec les amines purement aliphatiques, de même que purement aromatiques. Mais la réaction se fait avec la même facilité avec les amines secondaires, ayant un radical aliphatique et un radical aromatique, c'est-à-dire les amines mixtes. C'est ainsi que la N-méthylphénylamine et la N-éthylphénylamine, donnent les amines tertiaires correspondantes à température ordinaire et avec d'excellents rendements également.

Avec la seule amine secondaire purement aromatique essayée, la diphénylamine, au contraire, il y a réaction immé-

⁽¹⁾ KœNIG, A. (1893), 275, 341.

⁽²⁾ KIPPING, *Chem. Soc.*, (1894), 65, 484.

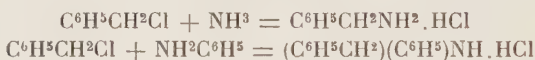
⁽³⁾ COURTOT et DONDELINGER, *C. R.*, 178, p. 493 (1924).

⁽⁴⁾ *Chem. Soc.*, (1900) 77, 469.

diatée et intégrale, mais on n'obtient que des traces de diphénylindanylamine, le chlorure d'indane se coupe en acide chlorhydrique et indène, et ce dernier se polymérise.

Les bases secondaires indanyl-aliphatiques, se condensent encore facilement avec une nouvelle molécule de chlorure d'indane, pour donner des amines tertiaires diindanylées.

On peut comparer les indanylamines, aux amines aromatiques ayant le groupement aminé dans une chaîne latérale, telle que les benzylamines : $C^6H^5 - CH^2 - NH^2$ qui peuvent s'obtenir, comme nous l'avons déjà indiqué, par action du chlorure de benzyle sur l'ammoniac ⁽¹⁾ ou les amines ⁽²⁾.



Il est à remarquer, qu'ici également se forment les amines secondaires et tertiaires, comme réactions accessoires.

On a préparé un grand nombre de benzylamines. Mais ici encore, comme dans le cas des amines purement aliphatiques, il faut noter, que la préparation de quantités notables de ces amines, est un problème dont la solution est assez délicate, et les benzylamines sont loin d'être aussi accessibles, que les bases de l'aniline ⁽³⁾.

Le chlorure d'indane, par contre, nous permet d'obtenir aisément une amine déterminée, facile à isoler, sans formation d'amine parasite (sauf dans le cas de l'action de l'ammoniac sur le chlorure, où nous avons pu observer la formation de diindanylamine, en réaction secondaire).

Ce résultat intéressant, est dû à la grande mobilité du chlore dans le chlorhydrate d'indène, qui permet d'effectuer presque toutes les condensations à température ordinaire (dans quelques cas seulement nous avons été obligé de chauf-

⁽¹⁾ SCHOLTZ, *B.* (1891), 24, 2402; GATTERMANN, *B.* (1893), 26, 1856

⁽²⁾ KRAFT, *B.* (1890) 23, 2780; LELLMANN, *B.* (1892), 25, 3581; FISCHER, LELLMANN, *B.* (1893), 26, 468, 2583.

⁽³⁾ GOMBERG, *Am. Chem. Soc.*, 1920, t. XLII, p. 2059.

fer à 60° environ), alors que dans les autres réactions d'halogénures alcooliques ou phénoliques sur l'ammoniac et les amines aliphatiques ou aromatiques, on est obligé, dans la plupart des cas, de chauffer en tube scellé, souvent à haute température et pendant longtemps; c'est probablement le chauffage qui donne lieu à la formation d'un mélange de plusieurs amines.

Nous possédons actuellement une méthode simple et extrêmement générale de préparation d' α -indanylamines, substituées à l'azote par des radicaux aliphatiques ou aromatiques ou les deux à la fois, amines que nous allons décrire en détail dans la suite.

Le présent travail sera divisé en cinq parties :

La première sera réservée à la synthèse de l'indanylamine et de ses dérivés secondaires et tertiaires, substitués à l'azote par des radicaux aliphatiques ou arylaliphatiques.

Dans la deuxième, nous exposerons les synthèses des indanylamines aromatiques secondaires et tertiaires.

La troisième partie comportera la préparation des sels de toutes les bases préparées dans les deux parties précédentes, et nous y exposerons les mesures chimico-physiques effectuées sur les chlorhydrates pour déterminer leur degré d'hydrolyse et la constante d'affinité des bases dont ils sont issus.

La quatrième partie sera réservée à l'étude optique des bases indaniques, au point de vue réfractométrique et absorptionométrique.

La cinquième partie traitera de l'action des hydracides sur l'indène; car bien que le chloroindane soit décrit depuis 1911, les autres halogénures α -indaniques n'ont donné lieu jusqu'ici à aucune publication.

Ce travail a été effectué entièrement, à l'exception des mesures de conductibilité, au laboratoire de Matières Colorantes de l'Institut Chimique de l'Université de Nancy, sous la direction de M. Courtot.

C'est à mon vénéré Maître qu'appartient l'idée première de ces recherches et c'est grâce encore à ses conseils éclairés et multiples que j'ai pu féconder cette idée initiale.

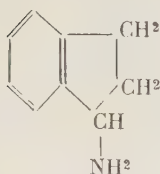
Qu'il veuille bien me permettre de lui exprimer ici ma plus vive reconnaissance et mon respectueux dévouement.

Les mesures de conductibilité sont faites au laboratoire de M. Bourion qui participe amplement à mes remerciements. Elles ont été effectuées toutes par son collaborateur M. Bourgeaud, et je suis heureux de lui adresser ici, l'expression de ma bien vive gratitude.

Que M. Guntz, Directeur de l'Institut Chimique, veuille bien agréer l'expression de mes sentiments de reconnaissance pour ses conseils bienveillants et éclairés.

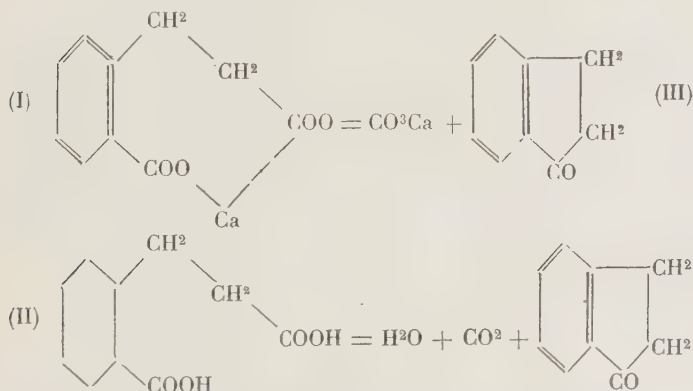
PREMIÈRE PARTIE

INDANYLAMINE



L'indanylamine a été préparée pour la première fois par Kœnig ⁽¹⁾ à partir de l'acide hydrocinnamique-o-carboxylé, obtenu lui-même d'après le procédé de Wislicenus ⁽²⁾, par réduction de l'éther phtalylmalonique en éther benzylmalonique-o-carboxylé, saponification complète de ce dernier, et chauffage de l'acide benzylmalonique obtenu à 170°.

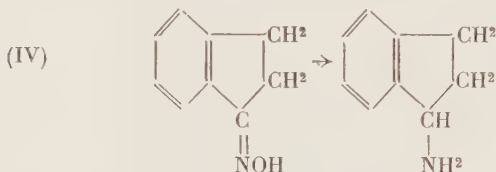
Le sel de calcium de l'acide hydrocinnamique-o-carboxylé (I), de même que l'acide bibasique lui-même (II), fournissent tous deux à la distillation sèche à 280° de l' α -hydrindone (III) avec élimination de carbonate de chaux pour le sel, et de gaz carbonique et d'eau pour l'acide, d'après les réactions suivantes :



⁽¹⁾ KœNIG, A. (1893), 275, 348.

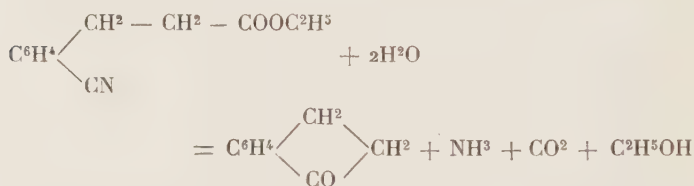
⁽²⁾ WISLICENUS, A. (1887), 242, 32-40.

Kœnig préparait l'oxime (IV) de cette α -hydrindone, qu'il réduisait ensuite par l'amalgame de sodium en solution alcoolique faiblement acidifiée à l'acide acétique.



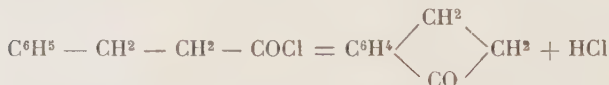
Il évaporait l'alcool de la solution, entraînait à la vapeur d'eau, et isolait l'amine par rectification de l'huile entraînée.

L' α -hydrindone avait été obtenue également, avant Kœnig, par Gabriel et Hausmann ⁽¹⁾ par hydrolyse de l'orthocyanobenzylacétate d'éthyle :



Ces auteurs avaient préparé aussi l'oxime de cette cétone, mais ils n'étaient pas allés plus loin.

Kipping ⁽²⁾ en 1894 donnait une nouvelle synthèse de l'indaniline, à partir de l'acide phénylpropionique ou hydrocinnamique, qu'il obtenait par réduction de l'acide cinnamique par l'amalgame de sodium. Il transformait cet acide phénylpropionique en son chlorure, par action du pentachlorure de phosphore, et il cyclisait le chlorure d'acide, en présence de chlorure d'aluminium, en α -hydrindone avec départ d'acide chlorhydrique, d'après la réaction :



⁽¹⁾ GABRIEL et HAUSMANN, *B.* (1889), 22, 2019.

⁽²⁾ KIPPING, *Chem. Soc.* (1894), 65, 484.

Kipping passait ensuite à l'oxime, puis à l'amine, par réduction, comme Kœnig (*loc. cit.*).

C'est cette dernière synthèse, qui était la plus commode, jusqu'à présent, pour préparer l'indanylamine.

Il est évident, que toutes les synthèses mentionnées précédemment, présentent beaucoup d'intérêt au point de vue théorique. Mais lorsqu'on les considère comme méthode de préparation de l'indanylamine on remarque immédiatement, que, pour arriver à cette base, il faut parcourir un cycle de réactions assez long, nécessitant une très grande dépense de temps et de travail.

En particulier la synthèse de Kipping, mentionnée précédemment comme étant la plus simple, comporte une série de cinq opérations différentes, et il est inutile d'ajouter que la préparation de l'indanylamine n'est guère aisée par cette méthode.

Dans le but de faciliter l'étude de l'indanylamine et de ses dérivés, nous avons essayé sa préparation d'une manière plus simple, et nous allons exposer ici le résultat de ces essais. Comme point de départ de cette synthèse nous avons choisi l'indène. Cet hydrocarbure a été découvert en 1890 par Kræmer et Spilker ⁽¹⁾, dans le goudron de houille, et ces auteurs l'en retirèrent à l'aide de sa combinaison picrique; cependant la pureté de l'indène obtenu par ce procédé n'est que de 60-80 o/o. Mais depuis la découverte du dérivé sodé de l'indène, par Weissgerber ⁽²⁾ en 1909, ce carbure, qui se trouve surtout en quantités notables dans les benzols lourds du goudron de houille, est devenu très aisément accessible et on l'isole industriellement par ce procédé à un état de pureté aussi grand que l'indène synthétique de Perkin ⁽³⁾ et de Kipping ⁽⁴⁾. Dans cette méthode, on traite la portion

⁽¹⁾ KRÆMER et SPILKER, *B.* (1890), 23, 3276.

⁽²⁾ WEISSGERBER, *B.* (1909), 42, 569.

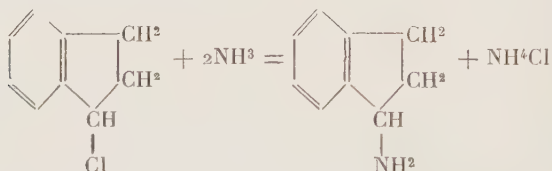
⁽³⁾ PERKIN et REVAY, *B.* (1893), 26, 2254.

⁽⁴⁾ KIPPING et HALL, *Chem. Soc.* (1900), 77, 469.

$E = 176^{\circ}\text{--}182^{\circ}$ du goudron de houille, par l'amidure de sodium, l'indène fixe le sodium et dégage de l'ammoniac. Par distillation on élimine les autres produits qui l'accompagnent, et il suffit de traiter le dérivé sodé par l'eau, pour libérer l'indène, qu'on obtient à l'état pur par rectification.

Pour préparer l'indanylamine à partir de ce composé, nous nous sommes adressés à un chlorhydrate préparé pour la première fois par Weissgerber ⁽¹⁾, et que nous obtenons maintenant avec un rendement de 98 o/o, après amélioration de la technique de cet auteur.

En utilisant l'extrême mobilité de l'halogène de l' α -chloro-indane, nous avons réalisé, par condensation de ce composé avec l'ammoniac, une nouvelle synthèse de l'indanylamine d'après la réaction :



La réaction du chlorure d'indane sur une solution aqueuse concentrée de gaz ammoniac à température ordinaire, ne fournissant que 15 o/o d'indanylamine, mais donnant surtout naissance à de l'indanol ⁽²⁾, par action de l'eau sur le chlorure d'indane, nous avons fait la condensation avec l'ammoniac liquéfié, rendu anhydre par dessiccation sur de la potasse caustique. En opérant en tube scellé, l'ammoniac liquide et le chlorhydrate d'indène nous donnent ainsi très facilement l'indanylamine à température ordinaire.

A côté de l'amine primaire, nous observons également la formation de l'amine secondaire, la diindanylamine, très facile à séparer de la première.

⁽¹⁾ B. (1911), 44, 1442.

⁽²⁾ Cet alcool a été obtenu par WEISSGERBER en 1911 en chauffant à 60° du chlorure d'indane avec une solution de CO^3K^2 ; B. (1911), 44, 1442.

Action de l'ammoniac aqueux sur le chlorure d'indane.

Lorsqu'on fait agir le chlorhydrate d'indène sur l'ammoniac aqueux conc. (22 o/o NH^3), à température ordinaire, il ne se produit pas une réaction unique, mais au moins trois réactions simultanées se passent :

1^o Formation d'indanylamine par échange de l'atome de chlore du chlorhydrate d'indène contre un groupe NH^2 , et l'acide chlorhydrique éliminé donne du chlorhydrate d'ammoniaque avec NH^3 de la solution ;

2^o Formation d'indène, en faible quantité, par élimination intramoléculaire d'acide chlorhydrique du chlorure d'indane ;

3^o Formation d' α -hydroxyhydrindène par échange de l'atome de chlore du chlorure d'indane contre un groupe hydroxyle ; c'est surtout ce dernier corps qui se forme dans la réaction globale alors que le premier et le deuxième ne se produisent qu'en petite quantité.

L' α -hydroxyhydrindène avait été préparé avant nous par Weissgerber (*loc. cit.*) à partir du chlorure d'indane comme nous l'avons indiqué dans la remarque de la page 14 ; Kœnig ⁽¹⁾ de son côté l'avait préparé en traitant le chlorhydrate d'indanylamine par le nitrite de soude, et en chauffant la solution au bain-marie ; il entraînait l'alcool formé à la vapeur d'eau.

Il nous était par suite très facile de diagnostiquer ce composé dans notre produit de réaction en nous servant des constantes données par ces auteurs. C'est un produit incolore bien cristallisé $f = 54^0\text{-}54^05$, $e = 128^0$ sous 12 mm. et $e = 220^0$ à pression normale.

Cette réaction ne constituant pas un mode de préparation, nous dirons seulement que nous avons mis en contact 10 g. de chlorure d'indane (1 mol.) avec 29,6 g. d'une solution

(1) KœNIG, A , 275, 349 (1893).

aqueuse d'ammoniac à 22,6 o/o NH_3 (6 mol.); la réaction étant très lente nous avons laissé durer le contact plusieurs semaines. Du produit de réaction obtenu ainsi, et constitué par une solution ammoniacale incolore et une huile visqueuse jaune-brun, nous avons isolé, en fractionnant cette dernière, un liquide incolore, $E = 122^0/13,5$ mm. cristallisant abondamment après quelques heures, en cristaux fondant à 54^0 ; ceux-ci ne sont autre que l' α -hydroxyhydrindène de Kœnig (*loc. cit.*) et de Weissgerber (*loc. cit.*). Le dosage de ces cristaux, imprégnés d'une huile à odeur d'aniline, indique une teneur de 15 o/o d' α -aminohydrindène. On caractérise ce dernier par son chlorhydrate, $F = 207^0-208^0$, point de fusion indiqué par Kœnig ⁽¹⁾.

Cette réaction montre nettement que l'atome de chlore dans le chlorure d'indane, présente déjà une aptitude réactionnelle non négligeable, vis-à-vis de l'ammoniac en solution aqueuse; et elle laisse prévoir en outre, qu'on pourra réaliser facilement la synthèse de l'indanylamine, en partant de l'ammoniac liquide anhydre, prévision qui a été pleinement confirmée dans les essais qui suivent.

- Observons dès maintenant, que le chlorure d'indane se comporte nettement d'une façon différente des composés halogénés benzéniques. Ceux-ci, dans les mêmes conditions de réaction, mais à température plus élevée, et si nécessaire, en présence de sels de cuivre comme catalyseurs, ne donnent que l'amine primaire, sans trace de phénol correspondant ⁽²⁾.

Action de l'ammoniac liquide sur le chlorhydrate d'indène.

1° A basse température.

Lorsqu'on condense 10-11 g. d'ammoniac liquide anhydre,

⁽¹⁾ KœNIG, A. (1893), 275, 349.

⁽²⁾ COURTOT et ZETEL, Expériences inédites.

et qu'on y laisse couler 15 g. de chlorure d'indane, il y a formation de flocons blancs de chlorhydrate d'ammoniac. Après élimination de l'ammoniac par évaporation, on récupère, par rectification de l'huile jaune obtenue, du chlorure d'indane non attaqué, et on ne peut pas déceler trace d'indanylamine par son point d'ébullition.

Dans une autre opération, faite dans les mêmes conditions, au lieu de rectifier le produit de réaction obtenu, nous avons isolé par chlorhydratation quelques décigrammes seulement de chlorhydrate d'indanylamine $F = 207^0\text{-}208^0$, correspondant à une quantité d'indanylamine non décelable à la rectification.

Cette expérience établit clairement, qu'à basse température le chlorure d'indane n'agit que très lentement sur l'ammoniac liquide ; il faut élever la température pour avoir une réaction intégrale. C'est ce qui a été réalisé dans l'expérience qui suit.

2° A température ordinaire.

Dans un tube à pression T, fermé d'un côté et étiré de l'autre en entonnoir, plongé dans un mélange d'acétone et de neige carbonique, à la température de -70^0 , et maintenu

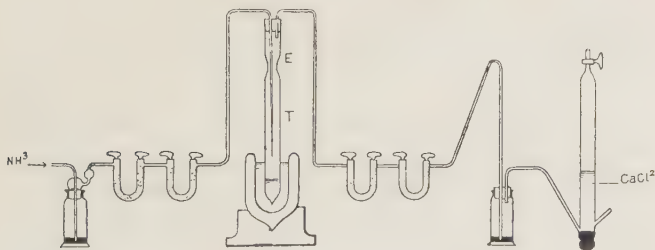


Fig. 1.

dans un vase Dewar, on condense environ 10-12 g. d'ammoniac gazeux, desséché par passage dans une série de tubes en U remplis de potasse caustique. On fait arriver l'ammoniac, qui est fourni par une bombe à ammoniac liquide, à l'aide

d'un tube capillaire jusqu'à environ 3 cm. du fond du tube T. On introduit environ 10 g. de chlorure d'indane dans l'ammoniac condensé et à l'aide d'un chalumeau à main, on scelle le tube à pression à l'étranglement E, tout en créant une dépression dans le tube, par nouvelle addition de neige carbonique dans l'acétone. On introduit le tube T dans une gaine métallique, fermée par un écrou, et on le laisse reprendre la température ordinaire. On remarque alors que le chlorure d'indane s'est dissous complètement dans l'ammoniac.

Après environ douze heures de contact, il y a deux couches dans le tube : une couche supérieure, incolore, d'ammoniac liquide en excès, et une couche inférieure, faiblement jaune, à aspect huileux devenant de plus en plus foncée et passant au brun après quelques jours, mais aucune cristallisation ne se produit.

Pour ouvrir le tube scellé on le refroidit à -70° ; la couche incolore se prend alors complètement en masse cristalline, et le liquide huileux brun est rempli de cristaux blancs. On ouvre le tube, et on laisse l'ammoniac en excès se dégager, en retirant le tube du mélange réfrigérant. Puis on dissout les cristaux de chlorhydrate avec quelques centimètres cubes d'eau ; on rince le tube à l'éther et à l'eau, et on verse le tout dans une ampoule à brome. On décante la solution aqueuse, on la lave deux fois à l'éther, et on l'évapore à sec. On obtient alors 4,8 g. de chlorhydrate d'ammoniac, résultant de la réaction, au lieu de 3,5 g. exigés par la théorie pour une réaction intégrale. Cet excès de poids est dû à du chlorhydrate d'indanylamine, qui y est mélangé ; en effet, en redissolvant les 4,8 g. dans de l'eau, et en alcalinisant la solution aqueuse à la soude caustique, on libère 1,6 g. d'indanylamine, qui vient surnager la solution. On l'extract à l'éther et on verse la solution étherée dans le décanteur avec le produit principal de réaction, qu'on sèche sur sulfate de soude anhydre. Après élimination du solvant, il reste une huile brun clair, qu'on rectifie au vide en atmosphère d'hy-

drogène, pour éviter l'absorption du gaz carbonique de l'air. À la rectification, l'indanylamine passe à 96°-97° sous 8 mm. sous forme de liquide incolore à odeur très nette d'aniline, à réaction alcaline au tournesol et à la phénolphthaléine. — Dans le rectificateur reste un résidu, cristallisant au refroidissement; c'est de la diindanylamine et nous y reviendrons dans la préparation de cette base p. 24. — Il y a lieu de remarquer, qu'il faut opérer cette rectification très rapidement, et conserver immédiatement la base rectifiée dans un flacon bien bouché et paraffiné; il suffit, en effet, d'un contact de quelques minutes avec l'air, pour qu'elle soit carbonatée en grande partie.

Obtenue ainsi l'indanylamine n'est pas absolument pure; à l'analyse elle donne 9,2 o/o N au lieu de 10,5 o/o N exigés par la théorie. On la purifie par chlorhydratation dans l'éther anhydre; toutes les impuretés restent alors dans ce solvant. Pour cela on dissout la base dans l'éther anhydre, et on y fait passer un courant gazeux d'acide chlorhydrique sec; le chlorhydrate de la base qui précipite, est essoré. Il fond à 207°-208° et il donne au dosage d'azote le résultat suivant :

Dosage d'azote.— Subst. = 0,1248 g.; volume d'azote = 8,9 cm³ à 11°5; press. barom. = 736 mm.

C⁹H¹²NCl N o/o calc. = 8,26 trouvé = 8,17

On redissout le chlorhydrate dans l'eau, et on lave sa solution aqueuse deux à trois fois à l'éther, pour éliminer encore les impuretés solubles dans ce solvant, puis on alcalinise la solution par une liqueur de soude caustique. L'indanylamine est mise en liberté sous forme de gouttelettes incolores, et on l'extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée sur sulfate de soude anhydre, est débarrassée de son solvant, et rectifiée au vide. La base passe à l'état pur à 96°-97° sous 8 mm. Kœnig (*loc. cit.*) indique E = 220°5 à 747 mm.

Le rendement de la réaction est de 40 o/o en produit pur.

Dosage d'azote. — Subst. : 0,1616 g.; volume d'azote = 15 cm³ 15 à 19°; press. bar. = 739,3 mm.

C⁹H¹¹N N o/o : calc. = 10,53 trouvé = 10,43.

L'ensemble des caractères observés démontre que nous sommes bien en présence de l'indanylamine obtenue par des moyens très détournés par Kœnig (*loc. cit.*) et Kipping (*loc. cit.*).

Une deuxième expérience de condensation du chlorure d'indane avec l'ammoniac liquide, faite dans les mêmes conditions que la précédente, sur 10 g. de chlorure ; avec la seule différence, qu'on a agité le tube scellé, pendant six heures, à l'agitateur Grignard, pour maintenir un produit bien homogène, et pour éviter la formation de diindanylamine, nous a donné les mêmes résultats que la première expérience.

$d_4^{15} = 1,038$ $n_D^{15} = 1,5619$ Réfraction moléculaire : $M = 41,55$,

alors que la réfraction moléculaire, calculée avec les incréments actuellement admis, pour une base primaire aliphatique, est $M = 41,38$.

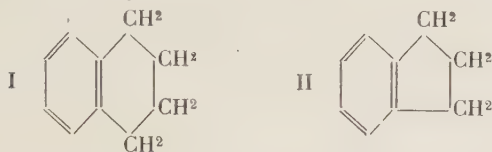
Si l'indanylamine avait au contraire un caractère aromatique, nous trouverions une exaltation très marquée, comme l'a montré Bruhl dans de nombreux travaux pour un certain nombre d'amines, et comme nous aurons l'occasion de l'observer dans la suite, sur différentes amines indaniques, substituées par des radicaux benzéniques soudés directement à l'azote.

Pour montrer le caractère spécial de l'indanylamine, dont le radical sera rencontré dans toutes les amines décrites dans ce travail, nous sommes obligés de nous appesantir un peu sur ses propriétés.

Il existe de très grandes analogies entre les tétrahydronaphtylamines et les indanylamines ou hydrindamines. Tout comme on connaît des tétrahydronaphtylamines aromatiques et alicyloxyliques, il existe des hydrindamines aromatiques et alicyloxyliques, comparables dans leurs propriétés aux premières.

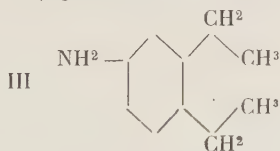
En effet, les dérivés du tétrahydronaphtalène (I) présentent les propriétés de véritables combinaisons benzéniques orthodisubstituées dans lesquelles le noyau tétrahydrogéné fait fonction de chaînes latérales aliphatiques. L'hydrin-

dène (II) de même, est considéré, suivant toutes ses propriétés, comme un dérivé orthodisubstitué du benzène, à chaînes latérales aliphatiques.



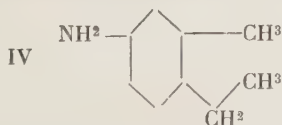
Suivant que le groupe amino se trouve fixé dans ces deux molécules, soit dans le noyau benzénique, soit dans les chaînes latérales nous avons affaire à de véritables amines aromatiques ou aliphatiques.

La tétrahydro- β -naphtylamine aromatique, dont nous voyons le groupe amino lié à un vrai noyau benzénique, est en effet d'après ses propriétés une amine aromatique primaire, qu'on pourrait comparer par exemple au 1. 2.-diéthyl-4-aminobenzène (III) qui, comme toutes les amines primaires



aromatiques, se laisse transformer dans une combinaison diazoïque donnant avec les amines et les phénols des colorants azoïques; elle forme de plus des sels acides, ne se combine pas à l'acide carbonique et ne réagit pas sur le sulfure de carbone à froid.

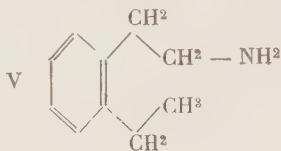
L'amino-5-dihydrindène (¹) peut de même être considéré comme une amine primaire aromatique comparable à un 1-éthyl-2 méthyl-4-aminobenzène (IV), qui doit présenter les



(¹) J. V. BRAUN, *B.* (1918), 51, 292.

mêmes propriétés que son homologue supérieur, le 1-2-diéthyl-4-aminobenzène, mentionné précédemment.

Les propriétés de la tétrahydro- β -naphtylamine alicyclique (¹), au contraire, contrastent nettement avec celle de son isomère aromatique, puisque la première possède un groupe amino lié aliphatiquement, et on peut la rapprocher de l'orthoéthylphénéthylamine (V).



Elle présente par suite le caractère fortement basique des amines aliphatiques : elle se laisse précipiter comme carbonate de sa solution étherée par l'acide carbonique ; elle forme un carbonate neutre $(C^{10}H^{11}NH^3)^2CO^3$ (²) et un sel acide $(C^{10}H^{11}NH^3)HCO^3$. Elle possède une odeur ammoniacale intense, une réaction alcaline très marquée, et elle libère partiellement l'ammoniac de ses sels. Comme les amines aliphatiques, elle se combine à froid avec grande énergie au sulfure de carbone. Avec les combinaisons diazoïques, la base alicyclique ne forme pas de colorants, mais des composés diazo-aminés. De plus, sa parenté très proche avec la phénéthylamine se trouve corroborée par le fait, que ces deux bases forment des sels nitreux stables, de formule $C^{10}H^{11}NH^3NO^2$ (²) pour la tétrahydro- β -naphtylamine. — Dans cette dernière base, l'atome de carbone portant le groupe amino est asymétrique, et elle se laisse par suite décomposer dans ses composants optiquement actifs (³), par transformation dans le sel d'un acide actif.

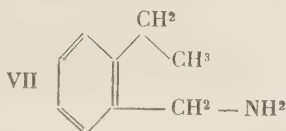
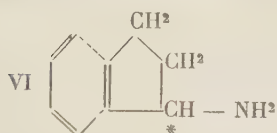
L'aminohydrindène alicyclique (VI) comparable à une

(¹) BAMBERGER, *B.* (1887), 20, 2915.

(²) BAMBERGER et MULLER, *B.* (1888), 21, 847.

(³) POPE, *Chem. Soc.* (1899), 15, 170 ; POPE et HARVEY, *Chem. Soc.*, (1900), 16, 74 et 206, *Journ. Soc.*, (1901) 79, 74.

orthoéthylphénméthylamine ou orthoéthylbenzylamine (VII), est de même une base essentiellement aliphatique aussi bien dans ses propriétés chimiques, que physiques. C'est ainsi



qu'elle possède, comme la tétrahydro- β -naphylamine alicyclique, une odeur ammoniacale intense, et son caractère fortement basique se révèle par l'avidité avec laquelle elle absorbe le gaz carbonique de l'air, pour donner un carbonate cristallisé, blanc, qui dégage tout son gaz carbonique avec effervescence, sous l'action d'une solution diluée d'acide; elle traduit son alcalinité par réaction sur les indicateurs habituels (tournesol, phénolphthaléine). Ses vapeurs, au contact de gaz chlorhydrique, forment d'épaisses fumées de chlorhydrate d'amine, comme l'ammoniac lui-même. Avec les acides sulfurique, chlorhydrique ⁽¹⁾, nitrique, oxalique, acétique, benzoïque ⁽²⁾ elle forme facilement les sels correspondants.

L'atome de carbone, porteur du groupe amino de l'indanyleamine, étant asymétrique, on peut la décomposer par suite par les moyens habituels, dans ses composants optiquement actifs, et de nombreux travaux ont été faits par différents auteurs sur l'étude des propriétés optiques de cette base. Kipping ⁽³⁾ et Kipping et Hall ⁽⁴⁾ ont préparé en particulier ses bromo- et chlorocamphre sulfonates de même que ses camphanates.

Enfin les propriétés physiques et physico-chimiques des dérivés de cette base, notamment leur réfraction moléculaire, leur absorption spectroscopique continue et sélective dans

⁽¹⁾ KÖNIG, A. (1893), 275, 349.

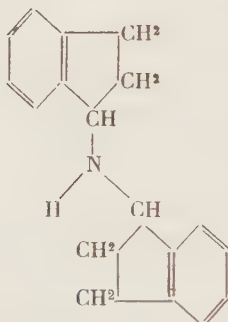
⁽²⁾ REIS et KIPPING, *Soc.* (1897) 71, 250.

⁽³⁾ KIPPING, *Soc.* (1900), 77, 861.

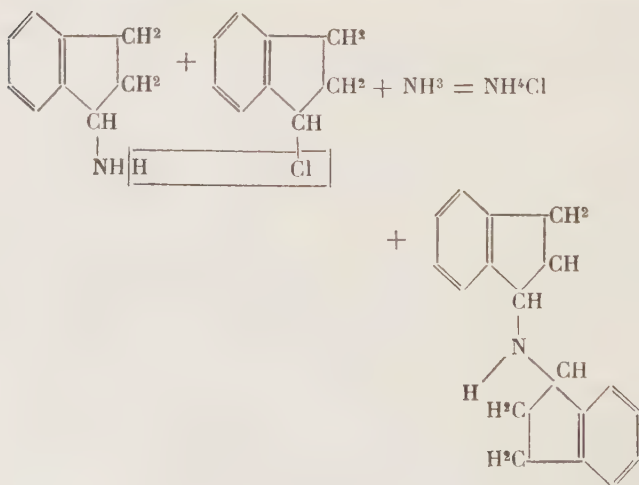
⁽⁴⁾ KIPPING et HALL, *Soc.* (1901), 79, 370.

l'ultra-violet, de même que le degré d'hydrolyse de leurs sels, comme nous aurons l'occasion de le voir dans la suite, nous ont permis de lui confirmer un caractère nettement aliphatique.

DIINDANYLAMINE



Dans l'action de l'ammoniac liquide sur le chlorure d'indane à température ordinaire, on obtient à côté de l'amine primaire, la base secondaire, la diindanylamine, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, d'après la réaction :



Cette formation de base secondaire, s'explique par la basicité relativement grande de l'indanylamine produite, qui lui permet de réagir tout comme l'ammoniac sur le chlorure d'indane non encore transformé.

La séparation de la diindanylamine et de l'indanylamine est très aisée, puisque la première reste comme résidu de rectification de cette dernière. Ce résidu, dissous dans l'éther anhydre, donne spontanément des cristaux, fondant à 77° - 83° à l'état brut, et qui fondent à 84° - 85° après deux recristallisations dans l'alcool; cependant à cet état le produit n'est pas encore pur pour l'analyse, et il donne de très mauvais résultats, aussi bien à la combustion qu'au dosage d'azote. Pour le purifier, il faut passer par le chlorhydrate, en opérant comme dans la préparation du chlorhydrate d'indanylamine (p. 19). On libère de même la base du chlorhydrate, comme nous l'avons indiqué à ce même endroit; on l'extrait à l'éther et après évaporation du solvant, on obtient des bâtonnets incolores, fondant vers 83° à l'état brut, et recristallisés une fois dans l'alcool, ils fondent à 84° - 85° .

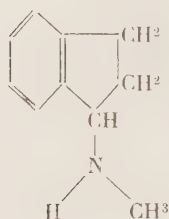
Analyse. — Subst. = 0,1214 g.; CO_2 = 0,3856 g.; H_2O = 0,0868 g. Subst. = 0,0866 g.; Volume d'azote = 4 cc. 5 à 19° ; Press. barom. = 742,5 mm.

$\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{N}$	Calculé 0/0	C = 86,7	H = 7,6	N = 5,6
	Trouvé	C = 86,63	H = 7,9	N = 5,8

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,2368 g.; Dissolvant = 32,8722 g.; Abaissement = $0^{\circ}15$; Abaissement moléculaire du dissolvant = $5^{\circ}07$.

$\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{N}$ Poids moléculaire : calc. = 249; Trouvé : 244.

INDANYLMÉTHYLAMINE



En 1900, Kipping et Hall ⁽¹⁾ avaient essayé en vain de préparer cette base, par action d'une molécule d'iodure de méthyle sur une molécule d'indanylamine en solution éthérée. Mais la réaction étant très vive, ils aboutissaient au terme ultime c'est-à-dire à l'iodure de triméthylindanylamine à côté d'indanylamine inaltérée.

Nous obtenons très commodément cette amine, avec des rendements excellents, par action du chlorure d'indane (1 mol.) sur la monométhylamine anhydre (2 mol.), à température ordinaire. Le mécanisme de la réaction est le même que dans l'action de l'ammoniac sur le chlorure d'indane, et le mode opératoire est le même également.

La monométhylamine étant gazeuse, à la température ordinaire ($E = -6^{\circ}7$), la condensation a été opérée dans un tube scellé, comme pour l'ammoniac liquide; le dispositif est le même que celui indiqué dans la figure 1, avec la différence cependant, que la bombe à ammoniac liquide est remplacée par un générateur de méthylamine. Ce dernier est composé d'un rectificateur à long col, muni d'une réfrigération intérieure. On y chauffe, à l'aide d'un bain-marie, une solution commerciale aqueuse à 33 o/o de monométhylamine; il suffit de dessécher la méthylamine gazeuse qui se dégage, et de la condenser dans un tube à pression. La réfrigération inté-

(¹) KIPPING et HALL, *Soc.*, (1900) 77, 469.

rieure, permet d'épuiser presque complètement la solution de méthylamine mise en œuvre.

Pour connaître la quantité d'amine mise en œuvre, on sort le tube vide, refroidi à -60° , de l'acétone, et on prend rapidement sa tare. On opère de même, lorsque la méthylamine est condensée; de cette façon l'influence de la vapeur d'eau qui se congèle à l'extérieur du tube à la partie refroidie se trouve sensiblement éliminée. On ajoute ensuite une quantité de chlorure d'indane un peu plus faible que la quantité théoriquement nécessaire pour une réaction intégrale, ceci pour avoir un léger excès d'amine primaire, et éviter la formation d'amine tertiaire, la méthyl-diindanylamine, que nous décrirons plus loin, cette amine se formant précisément dans les mêmes conditions.

Nous avons, condensé ainsi 5 g. de méthylamine, à laquelle nous avons ajouté 10 g. de chlorure d'indane, qui auraient exigés théoriquement 4,1 g. de méthylamine. On scelle le tube, et on le conserve avec les précautions habituelles. Le tube, ayant repris la température ambiante, on remarque que les deux liquides forment un mélange, parfaitement homogène où apparaît bientôt un trouble cristallin, s'accroissant de plus en plus. — Après douze heures de contact à la température ordinaire il s'est produit une forte cristallisation et le liquide imprégnant les cristaux est coloré en rose. On laisse la réaction se compléter encore pendant quelques jours. Après ouverture du tube, on essore le produit de réaction et on lave les cristaux à l'éther anhydre; on recueille ainsi 4,5 g. de chlorhydrate de méthylamine, alors que la théorie est de 4,4 g.

La méthylindanylamine isolée de la solution étherée, passe intégralement à 106° - 107° sous 15 mm.; elle est légèrement rosée. Après une nouvelle rectification elle est incolore; elle possède une odeur fade, rappelant celle de la monométhylaniline, mais bien plus ammoniacale. Cette base est très alcaline au tournesol et à la phénolphthaléine en solution aqueuse.

Le rendement de la réaction est de 86-87 o/o en produit pur.

L'analyse de cette base, rectifiée au vide, sans aucune précaution, donne des chiffres bien trop faibles en carbone (trouvé 81,0 o/o, calculé 81,6 o/o). Mais en transformant l'amine en son chlorhydrate et en la libérant ensuite de ce sel purifié, après rectification au vide en atmosphère d'hydrogène (il suffit de mettre la rentrée d'air en relation avec un générateur d'hydrogène sec) on obtient les chiffres ci-dessous à l'analyse. Il est très possible que sans cette précaution, l'amine absorbe le gaz carbonique de l'air pendant la rectification, ce qui diminue son o/o de carbone.

Analyse. — Subst. = 0,2160 g.; H_2O = 0,1798; CO_2 = 0,6449 g. Subst. = 0,2400 g. (méthode Kjeldahl) : NH_3 distillé correspond à 16 cc. $SO_4H^2 N/10$.

$C^{10}H^{13}N$	Calculé o/o	C = 81,6	H = 8,8	N = 9,5
	Trouvé	C = 81,4	H = 9,0	N = 9,3

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,1905 g.; Dissolv. = 32,9941 g.; Abaissement = 0°195.

$C^{10}H^{13}N$. Poids moléculaire : Calculé = 147; Trouvé = 150.

$$d_4^{15} = 0,9981 \quad n_D^{15} = 1,5411.$$

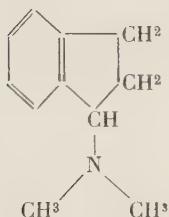
$C^{10}H^{13}N$ Réfraction moléculaire. Calc. = 46,18; Trouvé = 46,29.

Iodure de triméthylindanylamine.

La monométhylindanylamine, dissoute dans l'éther anhydre, et traitée par l'iodure de méthyle, donne une huile jaune, qui se concrète rapidement en cristaux incolores, constitués par de l'iodure de triméthylindanylamine $F = 198^0$, obtenu par Kipping et Hall ⁽¹⁾, comme nous l'avons déjà indiqué, par action de l'iodure de méthyle sur l'indanylamine.

(¹) KIPPING et HALL, *Chem. Soc.* (1900), 77, 468.

INDANYLDIMÉTHYLAMINE



On prépare cette base comme son homologue inférieur, par action du chlorure d'indane sur la diméthylamine anhydre.

Nous avons préparé la diméthylamine mise en œuvre, à partir de la diméthylaniline; nous avons fait le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline, d'après les indications de Wurster ⁽¹⁾, et ce dernier, décomposé par de la soude caustique à l'ébullition, donne de la diméthylamine ⁽²⁾ qu'on recueille dans de l'acide chlorhydrique conc. On concentre au bain-marie à environ 30 cc., la solution de chlorhydrate de diméthylamine, et on la fait tomber à l'aide d'une ampoule à brome sur de la potasse caustique pulvérisée, contenue dans un rectificateur muni d'un réfrigérant intérieur.

L'appareil est le même que celui indiqué dans le cas de la préparation de la méthylindanylamine; le rectificateur porte seulement une ampoule à brome en plus. La quantité de potasse est telle, qu'il y ait un excès très net par rapport au chlorhydrate de diméthylamine. — Le rectificateur avec la potasse, est refroidi extérieurement à -20°, et on y laisse couler la solution de chlorhydrate de diméthylamine, goutte à goutte. Le dégagement de l'amine ($E = 7^0$) est très brutal par suite du grand échauffement qui se produit lors de la neutralisation du chlorhydrate d'amine. La diméthylamine dégagée, est recueillie dans l'appareil indiqué figure 1.

(1) WURSTER, *B.*, 12, 523; voir aussi SCHRAUBE, *B.*, 8, 620.

(2) BAYER, CARO, *B.*, 7, 964 et *B.*, 8, 616.

Lorsque tout le chlorhydrate de base est ajouté sur la potasse, on remplace le bain réfrigérant par un bain-marie, et on le porte progressivement à l'ébullition. L'amine dissoute se dégage, et on finit l'opération en faisant passer dans l'appareil, par aspiration, un lent courant d'air sec et privé de gaz carbonique, pour emporter les dernières portions de l'amine vers le tube à condensation. Dans une de nos expériences nous avons condensé ainsi 8,5 g. de diméthylamine anhydre, à laquelle nous avons ajouté 14,4 g. de chlorure d'indane fraîchement préparé; on scelle le tube à pression. Le mélange de la base et du chlorure d'indane, forme un liquide bien homogène, parfaitement limpide. — Après 12 heures de contact, tout est pris en masse cristalline, imprégnée d'un liquide rose.

On traite le produit de réaction comme dans le cas de la méthylindanylamine. L'indanyldiméthylamine passe, à la rectification, intégralement à 99°-100° sous 10 mm. sous forme de liquide incolore, à odeur caractéristique et légèrement ammoniacale. Cette base est alcaline au tournesol et à la phénolphthaléine en solution aqueuse. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone et le nitrobenzène.

Le rendement de la réaction est de 85 o/o en produit pur.

Analyse. — Subst. = 0,2288 g.; H₂O = 0,1934 g.; CO₂ = 0,6856 g. Subst. = 0,1619 g.; Volume d'azote = 12 cc. 2 à 17°; Press. barom. = 751,4 mm.

C ¹¹ H ¹⁵ N	Calculé o/o	C = 81,98	H = 9,32	N = 8,7
	Trouvé	C = 81,72	H = 9,39	N = 8,6

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,3752 g.; Dissolv. = 33,03 g.; Abaissement = 0°365.

C¹¹H¹⁵N Poids moléculaire : Calculé = 161; Trouvé = 158.

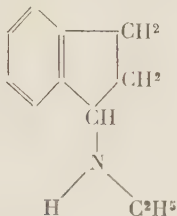
$$d_4^{15} = 0,9803 \quad n_D^{15} = 1,5357$$

C¹¹H¹⁵N Réfraction moléculaire : Calc. = 51,14; Trouvé = 51,19.

Iodure de triméthylindanylamine. — La diméthylindanylamine traitée dans les mêmes conditions que son homo-

logue inférieur, la méthylindanylamine, par l'iodure de méthyle conduit au même iodure de triméthylindanylamine $F = 198^{\circ}$.

INDANYLÉTHYLAMINE



Cette base résulte de l'action de l'éthylamine sur le chlorhydrate d'indène.

L'éthylamine, qui nous a servi dans cette condensation, a été préparée par hydrogénation de l'acétonitrile par le sodium et l'alcool absolu, d'après la technique indiquée par Ladenburg ⁽¹⁾ pour l'obtention de la propylamine.

Les vapeurs d'éthylamine formées, sont recueillies dans de l'acide chlorhydrique. Lorsque toute la base est absorbée dans l'acide, on porte la solution chlorhydrique à l'ébullition, pour chasser l'alcool qui a pu être entraîné. Puis on fait couler la solution du chlorhydrate d'amine à l'aide d'une ampoule à brome sur de la potasse solide pulvérisée; elle est contenue dans un ballon (refroidi à -20°) à large goulot, fermé par un bouchon, portant l'ampoule à brome et un tube ascendant d'une largeur de 12-15 mm., rempli de morceaux de potasse solide. Ce dernier servant à dessécher l'amine dégagée, est entouré d'un petit chauffe-tube électrique, d'une longueur de 30-40 cm., chauffant le tube à 20° - 25° pour empêcher la condensation de l'éthylamine bouillant à 18° - 19° . A la sortie du tube ascendant, un tube fin conduit l'amine directement au tube à pression où elle est condensée à -30°

⁽¹⁾ B. (1885), 18, 2957. — B. (1886), 19, 782.

à — 40°. Le reste de l'appareil est comme dans les opérations décrites précédemment (voir figure 1).

L'addition de la solution de chlorhydrate d'éthylamine se fait comme dans le cas du chlorhydrate de diméthylamine; on porte de même le contenu du ballon à l'ébullition, pour chasser l'amine dissoute.

Nous avons condensé ainsi 7,8 g. d'éthylamine anhydre, et nous y avons ajouté 13,2 g. de chlorure d'indane. On obtient une solution parfaitement homogène. On scelle le tube, et on le conserve dans une gaine métallique.

Après 12 heures de contact, on observe deux couches distinctes dans le tube : une couche inférieure rosée et une couche supérieure incolore. En mélangeant les deux couches énergiquement par agitation, il y a cristallisation brusque de chlorhydrate d'éthylamine, en très beaux cristaux incolores, avec notable dégagement de chaleur.

Si on isole le produit ainsi obtenu, comme d'habitude, il passe à la rectification un mélange de chlorure d'indane non attaqué et d'éthylindanylamine formée; la réaction est donc moins complète, que dans le cas de l'action de la mono- et de la diméthylamine sur le chlorure d'indane. Pour rendre la réaction plus complète il suffit de chauffer le tube scellé au bain-marie, à l'ébullition, pendant plusieurs heures; il ne passe alors plus de chlorure d'indane à la rectification. L'indanyléthylamine passe à 106°-107° sous 7 mm., mais il faut passer par son chlorhydrate pour l'obtenir absolument pure.

Dosage d'azote du chlorhydrate. — Subst. = 0,1633 g.; Volume d'azote = 10 cm³ 7 à 16°; Press. barom. = 724 mm.

C¹⁴H¹⁶NCl Calc. N o/o = 7,1; Trouvé = 7,2.

L'amine isolée de son chlorhydrate par le procédé habituel, rectifiée en atmosphère d'hydrogène passe à 106°-107° sous 7 mm. sous forme de liquide incolore à odeur caractéristique, faiblement ammoniacale. Elle est alcaline au tournesol et à la phénolphthaléine en solution aqueuse; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le

benzène, le nitrobenzène et le sulfure de carbone. — Le rendement de la réaction est de 60-65 o/o en produit pur. L'analyse du produit rectifié au vide sans précaution nous a encore donné des résultats trop faibles en carbone (81,1 o/o C au lieu de 81,98 o/o); la rectification en atmosphère d'hydrogène, de la base isolée de son chlorhydrate donne les chiffres ci-dessous :

Analyse. — Subst. = 0,2359 g. ; H²O = 0,1996 g. ; CO² = 0,7070 g. Subst. = 0,1525 g. ; Volume d'azote = 12 cc. 2 à 16° ; Press. barom. = 735,5 mm.

C ¹⁴ H ¹⁵ N	Calculé o/o	C = 81,98	H = 9,32	N = 8,7
	Trouvé	C = 81,74	H = 9,40	N = 8,98

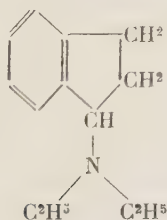
Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,1948 g. ; Dissolv. = 32,9668 g. ; Abaissement = 0°195.

C¹⁴H¹⁵N Poids moléculaire : Calculé = 161 ; Trouvé = 154.

$$d_4^{15} = 0,9846 \quad n_D^{15} = 1,5342$$

C¹⁴H¹⁵N Réfraction moléculaire : Calc. = 50,80 ; Trouvé = 50,85.

INDANYLDIÉTHYLAMINE



Ce composé se prépare comme son homologue inférieur, en remplaçant l'éthylamine par la diéthylamine.

La diéthylamine, que nous avons employée à cette réaction, était un produit commercial conservé à l'état anhydre dans des ampoules scellées.

9,6 g. de diéthylamine et 10 g. de chlorure d'indane sont mélangés dans une fiole d'environ 100 cm³ de capacité ; on la

bouche hermétiquement et on l'abandonne à la température ordinaire. Les deux liquides forment un mélange bien homogène, mais presque immédiatement apparaît un trouble soyeux cristallin. Peu à peu la cristallisation devient plus abondante, et après quelques jours il y a prise en masse; les cristaux formés sont imprégnés d'un liquide rosé. On ajoute de l'éther au produit de réaction et on l'isole comme dans les cas précédents.

A la rectification il passe un mélange de chlorure d'indane non attaqué, et de diéthylindanylamine $e = 108^{\circ}\text{--}126^{\circ}$ sous 14 mm. De ce mélange on isole le chlorhydrate de diéthylindanylamine pur par chlorhydratation de sa solution étherée.

Dosage d'azote du chlorhydrate (Méthode Kjeldahl). — Subst. = 0,1550 g.; NH_3 distillé corresp. à 6 cm^3 $84\text{ SO}^4\text{H}^2\text{ N}/10$.

$\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{NCl}$ Calculé : N o/o = 6,21 Trouvé = 6,2.

Libérée de son chlorhydrate, la diéthylindanylamine rectifiée au vide en atmosphère d'hydrogène, passe à $131^{\circ}\text{--}132^{\circ}$ sous 19 mm. à l'état de liquide incolore à odeur ammoniacale, alcalin au tournesol et à la phénolphtaléine aqueuse. Dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, le benzène, le nitrobenzène et le sulfure de carbone, cette base se dissout en toutes proportions.

Le rendement de la réaction dans ces conditions n'est que de 20-25 o/o.

En chauffant le mélange de chlorure d'indane et de diéthylamine, en tube scellé, au bain-marie à l'ébullition pendant quatre heures, nous avons obtenu avec 8,6 g. de diéthylamine, et 9 g. de chlorure d'indane, un rendement de 69-70 o/o.

Comme dans le cas des méthyl-, diméthyl- et éthylindanylamines, l'analyse de la diéthylindanylamine rectifiée sans précaution nous a donné des chiffres trop faibles en carbone (82,04 o/o C au lieu de 82,54 o/o), tandis qu'en atmosphère d'hydrogène nous obtenons des chiffres concordants avec la théorie.

Analyse. — Subst. $\approx$ 0,2265 g. ; $\text{CO}_2 \approx$ 0,6859 g. ; $\text{H}_2\text{O} \approx$ 0,2076 g. Subst. = 0,1463 g. ; Vol. d'azote $\approx$ 9 cm^3 5 à 16° ; Press. barom. = 747 mm.

$\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{N}$	Calculé o/o	C $\approx$ 82,54	H $\approx$ 10,05	N = 7,41
	Trouvé	C = 82,57	H = 10,16	N = 7,4

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,2216 g ; Dissolv. = 33,9829 g. ; Abaissement = 0°185.

$\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{N}$ Poids moléculaire : Calculé = 189 ; Trouvé = 184.

$$d_4^{15} = 0,9541 \quad n_D^{15} = 1,5218.$$

$\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{N}$ Réfraction moléculaire Calc. = 60.37 Trouvé $\approx$ 60,39.

En comparant entre elles les expériences de condensation du chlorure d'indane avec les quatre bases aliphatiques : méthylamine, diméthyl-, éthyl- et diéthylamine, on remarque immédiatement, que la vitesse des réactions et leur rendement diminuent rapidement, lorsqu'on passe des méthylamines aux éthylamines.

Un cas absolument analogue a été observé par Menschutkin⁽¹⁾. Il a fait des mesures quantitatives de la vitesse de transformation du bromure d'allyle avec un grand nombre de bases aliphatiques ou aromatiques primaires et secondaires. Tous ses essais ont été faits dans les conditions suivantes :

2 molécules d'amine et 1 mol. de bromure d'allyle sont mis en condensation, dans 15 fois leur volume de benzène, à la température de 100°. L'auteur dose le bromhydrate d'amine formé, et il en calcule la constante de la réaction.

En particulier avec les bases aliphatiques primaires il obtenait les constantes que voici :

Méthylamine . . .	8 302	{	<i>n</i> -butylamine . . .	3 886
Ethylamine . . .	3 807		<i>n</i> -pentylamine . . .	3 790
<i>n</i> -propylamine . . .	3 783			

De ces données expérimentales il résulte, que la méthyl-

(1) MENSCHUTKIN, *B.* (1897), 30, 2775-84.

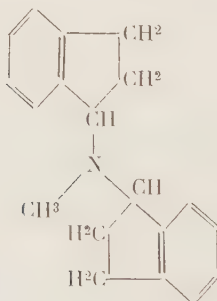
amine se classe à part ; mais dès que la molécule renferme plusieurs atomes de carbone, les vitesses de transformation deviennent comparables.

L'auteur a même proposé, d'utiliser la grandeur de la constante, pour reconnaître les amines normales ; il a montré, en effet, par de nombreux exemples, que dès que l'amine contient une chaîne latérale, la valeur de la constante diminue dans de très fortes proportions.

Menschutkin a donné en outre, la valeur de la constante de vitesse de transformation entre le bromure d'allyle et la diéthylamine ⁽¹⁾ ; elle est égale à 4 952. Elle est un peu plus grande que celle de l'éthylamine, mais bien plus faible que celle de la méthylamine.

Nous n'avons pas effectué, jusqu'à présent, de mesures quantitatives de vitesse de réaction dans notre travail ; nous signalons simplement la grande analogie existant entre les données quantitatives de Menschutkin, et les nôtres, qui n'ont qu'un caractère qualitatif.

DIINDANYLMÉTHYLAMINE



Les bases secondaires indanylaliphatiques se condensent encore facilement avec une nouvelle molécule de chlorure

⁽¹⁾ MENSCHUTKIN, *J. R.*, 32, 41 et *C.* (1900), I, 1071.

d'indane, comme nous l'avons déjà fait remarquer au début de ce travail, pour donner des amines tertiaires diindanylées. Nous avons isolé ainsi, de la diindanylméthylamine par action du chlorure d'indane sur de la monométhylindanylamine.

11,5 g. de méthylindanylamine rectifiée, et 5,9 g. de chlorure d'indane fraîchement préparé, donnent un mélange liquide bien homogène, où se produit bientôt une cristallisation de chlorhydrate de méthylindanylamine, qui s'accroît de plus en plus, mais elle est cependant assez longue à température ordinaire. On chauffe au B. M. jusqu'à ce que la cristallisation n'augmente plus (env. 2 heures).

On ajoute de l'eau au produit de réaction, pour dissoudre le chlorhydrate de méthylindanylamine formé, et on dissout la diindanylméthylamine dans de l'éther. A la rectification de la solution étherée, il passe un mélange d'indène, de chlorure d'indane et de méthylindanylamine non transformés; on recueille jusqu'à 130° sous 15 mm. Le résidu restant dans le rectificateur ne tarde pas à cristalliser, au refroidissement, en amas d'aiguilles blanches, très solubles dans l'éther et peu dans l'alcool; ces cristaux de diindanylméthylamine fondent à l'état brut vers 65°. Recristallisés, par évaporation lente dans l'alcool, ils fondent à 90°-91°.

Le rendement brut de la réaction est de 56-57 o/o (Nous n'avons pas étudié s'il ne reste pas de chlorhydrate de base tertiaire, dans celui de base secondaire).

On purifie la base par chlorhydratation, en traitant les cristaux pulvérisés par quelques gouttes d'acide chlorhydrique conc.; le chlorhydrate de diindanylméthylamine ainsi formé se dissout facilement dans l'eau, et on purifie sa solution aqueuse à l'éther. On remet la base en liberté par alcalinisation, et on l'extrait à l'éther; la solution étherée abandonnée à l'évaporation de petits prismes, fondant à 90° et recristallisés dans l'alcool, ils fondent à 92°-93°.

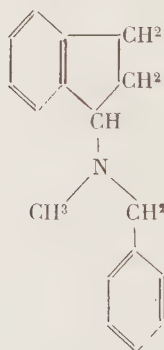
Solubilité à 16°. — Alcool à 95° : 1 o/o ; Ether : 35 o/o ; Benzène : 150 o/o ; Chloroforme : 80 o/o ; Nitrobenzène : 100 o/o ; Sulfure de carbone : 100 o/o (Toutes les solubilités indiquées dans ce travail, qui ne représentent qu'un ordre de grandeur, ont été déterminées en laissant couler le solvant, peu à peu, à l'aide d'une burette graduée au vingtième de cm³ sur 0,1 g. de substance jusqu'à dissolution complète).

Analyse. — Subst. = 0,1233 g. ; CO₂ = 0,3920 g. ; H₂O = 0,0913 g. Subst. = 0,1658 g. ; Vol. d'azote = 7 cm³ 9 à 19°5 ; Press. barom. = 752 mm.

C ¹⁹ H ²¹ N	Calculé o/o	C = 86,69	H = 8,0	N = 5,32
	Trouvé	C = 86,71	H = 8,23	N = 5,38

Nous indiquerons la détermination du poids moléculaire de cette base dans la troisième partie de ce travail.

INDANYLBENZYLMÉTHYLAMINE



La benzylation des amines secondaires indanylaliphatiques peut s'opérer de la même manière que leur indanylation.

L'action du chlorure de benzyle sur la monométhylindanylamine, nous a conduit ainsi à l'indanylbenzylméthylamine. On mélange 6 g. de chlorure de benzyle fraîchement rectifié au vide à 14 g. de méthylindanylamine. Dans le

mélange, on constate après environ un quart d'heure, un échauffement notable avec formation simultanée d'une masse gélatineuse, blanche, prenant peu à peu un aspect cristallin.

Lorsque la cristallisation de chlorhydrate d'indanylméthylamine n'augmente plus, on traite le produit de réaction à l'eau et à l'éther comme dans le cas de la diindanylméthylamine. A la rectification au vide, il passe comme tête un mélange d'indène, de chlorure de benzyle et de méthylindanylamine non transformés; on pousse la rectification jusqu'à 140° sous 14 mm. Il reste alors une huile vert-brun, dont on isole la base à l'état pur par chlorhydratation dans l'éther anhydre.

L'amine distille à 197°-198° sous 17 mm., sous forme de liquide incolore, mais prenant très rapidement une faible teinte jaune. Elle est alcaline au tournesol, et elle se dissout en toutes proportions dans tous les solvants étudiés : alcool, benzène, éther, chloroforme, nitrobenzène et sulfure de carbone.

Le rendement de la réaction est de 54-55 o/o en produit pur.

Analyse. — Subst. = 0,2320 g.; CO_2 = 0,7315 g.; H_2O = 0,1702 g. Subst. = 0,2260 g.; Vol d'azote = 11 cm^3 8 à 20°; Press. barom. = 752,5 mm.

$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$	Calculé o/o	C = 86,1	H = 8,0	N = 5,91
	Trouvé	C = 86,0	H = 8,15	N = 5,88

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,4047 g; Dissolv. = 32,9914 g.; Abaissement = 0°265.

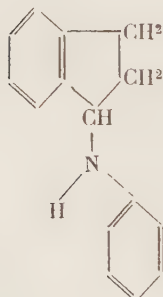
$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$ Poids moléculaire : Calculé = 237; Trouvé = 235.

$$d_4^{15} = 1,0439 \quad n_D^{15} = 1,5775.$$

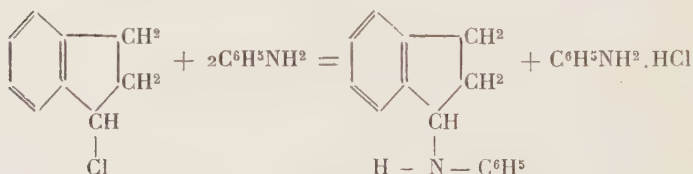
$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$ Réfraction moléculaire : Calc. = 75,24; Trouvé = 75,29.

DEUXIÈME PARTIE

INDANYLPHÉNYLAMINE



L'action du chlorure d'indane sur l'aniline conduit à cette base d'après la réaction suivante :



En mélangeant 10 g. de chlorure d'indane (1 mol.), avec 12,2 g. d'aniline (2 mol.), il se produit immédiatement un fort dégagement de chaleur, que l'on freine en refroidissant extérieurement par de la glace. Au bout de quelques secondes, tout se prend brusquement en une masse pâteuse, de couleur rose. En essorant les cristaux puis les lavant avec peu d'éther, on les a caractérisés comme chlorhydrate d'aniline, et on en isole ainsi 7,8 g. au lieu de 8,5 g. exigés par la théorie. La solution éthérée d'essorage est lavée à l'acide chlorhydrique à 5 o/o pour éliminer le chlorhydrate d'aniline, et l'aniline en excès, puis elle est lavée à l'eau jusqu'à

neutralité au tournesol et séchée sur sulfate de soude anhydre. Après filtration le solvant est éliminé. On obtient une huile brun-clair, qui ne cristallise pas, même en refroidissant à -20° . Le produit est alors distillé sous vide. Il passe à 202° - 203° sous 15 mm. sous forme de liquide incolore, très réfringent, qui cristallise spontanément après deux jours en agglomérats incolores $F = 40^{\circ}$ - 41° . L'indanylphénylamine, recristallisée de sa solution alcoolique saturée à froid, se présente sous forme de bâtonnets incolores, fondant à 42° - 43° .

L'analyse conduit à $C^{15}H^{15}N$ qui représente bien l'indanylphénylamine. — Le rendement de la réaction est de 55-60 o/o en produit pur.

L'amine réagit sur le nitrite de soude en milieu acide, mais sans donner de diazo puisqu'il n'y a pas ensuite copulation avec l'acide H par exemple. Il se forme un dérivé nitrosé sous forme d'une huile jaune.

Solubilité à 15° . — Alcool à 95° : 4 o/o ; Ether : 90 o/o ; Benzène : 115 o/o ; Chloroforme : 65 o/o ; Nitrobenzène : 85 o/o ; Sulfure de carbone : 105 o/o.

Analyse.— Subst. = 0,2491 g.; CO_2 = 0,7831 g.; H_2O = 0,1666 g. Subst. = 0,2119 g. (Méth. Kjeldahl); NH_3 distillé corresp. à 9 cm³ g; $SO_4H^2 N/10$.

$C^{15}H^{15}N$	Calculé o/o	C = 86,1	H = 7,2	N = 6,7
	Trouvé	C = 85,74	H = 7,4	N = 6,5

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,6474; Dissolv. = 32,943 g.; Abaissement = $0^{\circ}48$.

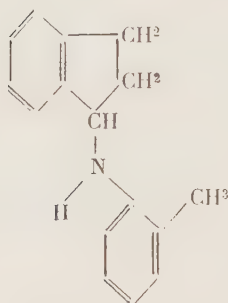
$C^{15}H^{15}N$ Poids moléculaire : Calculé = 209 Trouvé = 208.

La densité et l'indice de réfraction de cette base ont été pris avec la base surfondue; après fusion à 43° , elle reste en effet très facilement surfondue. Les résultats de ces déterminations seront commentés dans la quatrième partie de ce travail.

$$d_4^{15} = 1,0910 \quad n_D^{15} = 1,6215.$$

$C^{15}H^{15}N$: Réfract. molécul. : Calc. = 65,67 ; Trouvée = 67,47 ; Exaltation = 1,76.

INDANYLORTHOTOLYLAMINE



Ce composé se prépare comme son homologue inférieur, en remplaçant dans la réaction précédente, l'aniline par l'orthotoluidine.

En mettant en réaction 14,7 g. d'orthotoluidine rectifiée et refroidie à 0° et 10,5 g. de chlorure d'indane fraîchement préparé, il y a prise en masse immédiate avec notable dégagement de chaleur, tout comme dans le cas de l'aniline. Il est à remarquer que l'orthotoluidine doit être fraîchement rectifiée pour obtenir une réaction immédiate; dans le cas d'une orthotoluidine ne remplissant pas cette condition, nous avons observé ce phénomène seulement après quelques heures de contact.

Les cristaux essorés, lavés à l'éther anhydre, et caractérisés comme du chlorhydrate d'orthotoluidine, pèsent 8,6 g. au lieu de 9,9 g. exigés par la théorie.

De la solution étherée, on extrait d'abord, avec de l'acide chlorhydrique à 5 o/o, l'orthotoluidine non attaquée; puis en continuant les extractions, l'indanylorthotolylamine passe en solution chlorhydrique, d'où elle cristallise par neutralisation au carbonate de soude. Ces cristaux fondent à l'état brut à 55°-67°, et deux fois recristallisés dans l'alcool ils fondent à 70°5-71°5.

Le rendement de la réaction en produit brut est de 60-65 o/o, et de 45-50 o/o en produit pur recristallisé.

Solubilité à 19°. — Alcool à 95° : 3 o/o ; Ether : 20 o/o ; Benzène : 75 o/o ; Chloroforme : 55 o/o ; Nitrobenzène : 40 o/o ; Sulfure de carbone : 55 o/o.

Analyse. — Subst. = 0,2476 g. ; CO² = 0,7794 g. ; H²O = 0,1726 g. ; Subst. = 0,2686 g. ; Volume d'azote = 15 cm³ à 19° ; Press. barom. = 751 mm.

C ¹⁶ H ¹⁷ N	Calculé o/o	C = 86,1	H = 7,6	N = 6,3
	Trouvé .	C = 85,85	H = 7,74	N = 6,35

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,5342 g. ; Dissolv. = 32,7795 g. ; Abaissement = 0°37.

C¹⁶H¹⁷N Poids moléculaire : calculé = 223 ; Trouvé = 223.

Réfraction moléculaire de l'orthotolyldandanylamine solide en solution benzénique.

D₄²⁵ = 0,89031 pour la solution de N-orthotolyldandanylamine.

n₄²⁵ = 1,50761 pour la solution de N-orthotolyldandanylamine.

D₄²⁵ = 0,87371 pour le benzène.

n_D²⁵ = 1,49797 pour le benzène.

Doù :

$$\mathfrak{R} \text{ solution} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D} = 0,33459$$

$$\mathfrak{R} \text{ dissolvant} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D} = 0,33547$$

En appliquant la règle des mélanges :

100 $\mathfrak{R}$ solution = $p\mathfrak{R}$ substance + (100 - p) $\mathfrak{R}$.dissolvant

p étant le poids de substance contenu dans 100 g. de solution, on tire :

$\mathfrak{R}$ substance = 0,32641 puisque $p = 9,637$

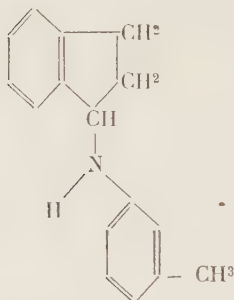
et la réfraction moléculaire est par suite :

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{R} \times 223 = 0,32641 \times 223 = 72,79$$

$$\mathfrak{M} \text{ calculé} = 70,29$$

Ces résultats seront commentés dans la quatrième partie de ce travail.

INDANYLMÉTATOLYLAMINE



Ce composé se prépare comme son isomère, par condensation de la métatoluidine et du chlorure d'indane. La métatoluidine s'obtient par réduction du métanitrotoluène. Ce dernier se prépare à partir de la paratoluidine. Pour cela on nitre le dérivé acétylé de celle-ci ⁽¹⁾; par saponification de la métanitroparaacétyltoluidine obtenue, on passe à la métanitroparatoluidine. On diazote celle-ci, et à l'aide de la méthode classique de substitution du groupe diazonium par l'hydrogène qui consiste à faire agir des alcools sur les sels de diazonium ⁽²⁾, on obtient le métanitrotoluène ⁽³⁾. La réduction de ce dernier (1 mol.) par le fer (3 mol. 2) et l'eau (10 mol.) s'opère avec des rendements presque quantitatifs en métatoluidine : 96 o/o en produit pur rectifié, $E = 81^0-82^0$ sous 9 mm.; la métatoluidine ainsi obtenue est faiblement jaune orangé. Pour avoir de bons rendements dans cette réduction, il est essentiel de ne pas dépasser 45^0-50^0 , car si on élève trop la température, on retombe sur le toluène par départ du groupe amino. On a observé de même dans la réduction trop énergique du nitrobenzène, la formation de benzène et

⁽¹⁾ BEILSTEIN, KUHLEBERG, A. (1870), 155, 23.

⁽²⁾ GRIESS, A. (1866), 137, 69.

⁽³⁾ MEYER et JACOBSEN, *Organ. Chem.*, II (1902), 1, 159.

d'ammoniac ⁽¹⁾, produits provenant de la réduction trop poussée de l'aniline naissante.

La mise en réaction de 14 g. de métatoluidine avec 10 g. de chlorure d'indane, est accompagnée d'un fort échauffement avec prise en masse immédiate, comme dans les deux condensations précédemment décrites. En traitant le produit de réaction comme dans le cas de l'orthotolylindanylamine, on isole 8,8 g. de chlorhydrate de métatoluidine au lieu de 9,4 g. exigés par la théorie. L'extraction de la base à l'acide chlorhydrique à 5 o/o donne des cristaux blancs de chlorhydrate de métatolylindanylamine, qui, neutralisés par du carbonate de soude, laissent déposer une huile incolore, qu'on rectifie au vide. La base passe à 202°-203° sous 9 mm., sous forme d'huile visqueuse, faiblement jaune. Elle est soluble en toutes proportions dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le nitrobenzène et le sulfure de carbone.

Le rendement de la réaction est de 66 o/o de la théorie en produit pur.

Analyse.— Subst. = 0,2125 g.; H²O = 0,1488 g; CO² = 0,6699 g.; Subst. = 0,2586 g.; Vol. d'azote = 14 cm³ à 16°; Press. barom. = 736 mm.

C ¹⁶ H ¹⁷ N	Calculé o/o	C = 86,1	H = 7,6	N = 6,3
	Trouvé	C = 86,0	H = 7,78	N = 6,1

Cryoscopie dans le benzène.— Subst. = 0,1689 g.; Dissolvant = 32,994 g.; Abaissement = 0°115.

C¹⁶H¹⁷N Poids moléculaire : Calculé = 223; Trouvé = 226.

$$d_4^{15} = 1,0743 \quad n_D^{15} = 1,6122$$

C¹⁶H¹⁷N Réfract. mol. à 15° : Calculée = 70,29; Trouvée = 72,19

$$\begin{array}{l} \text{Exalt.} = 1,9 \\ d_4^{25} = 1,0672 \quad n_D^{25} = 1,60856 \end{array}$$

C¹⁶H¹⁷N Réfract. mol. à 25° : Calculée = 70,29; Trouvée = 72,31
Exalt. = 2,02.

(1) SCHEURER-KESTNER, *Jahresb. für Chemie* (1862), 414.

Réfraction moléculaire de la métatolyldandanylamine liquide en solution benzénique.

$D_4^{25} = 0,88861$ pour la solution de N-métatolyldandanylamine.

$n_D^{25} = 1,50686$ pour la solution de N-métatolyldandanylamine

$p = 8,7584$ pour la solution de N-métatolyldandanylamine.

Pour le benzène nous avons les mêmes données que dans le cas de l'orthotolyldandanylamine. On en déduit :

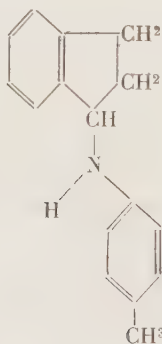
$\mathfrak{N}$ solution $\approx 0,33481$ et $\mathfrak{N}$ substance $\approx 0,32784$

Par suite la réfract. moléculaire $\approx 0,32784 \times 223 = 73,10$

Calculée $\approx 70,29$

(Voir la discussion de ces résultats dans la quatrième partie de ce travail).

INDANYLPARATOLYLAMINE



Cette base se prépare comme ses deux isomères.

Quoique la paratoluidine soit solide, $F = 45^{\circ}$, on peut la condenser avec le chlorure d'indane sans solvant; elle y est en effet très soluble.

Dans 10 g. de chlorure d'indane fraîchement préparé, on introduit par petites portions 14 g. de paratoluidine très finement pulvérisée et séchée au vide. Lorsque cette dernière

est à un état de pulvérisation suffisant, elle se dissout immédiatement et intégralement dans le chlorure d'indane avec un fort abaissement de température; s'il reste un peu de base non dissoute, on chauffe quelques secondes au bain-marie vers 30-40° en agitant énergiquement. Dès que tout est dissous, on plonge la fiole dans de la glace, car la réaction se déclanche immédiatement, et tout se prend en masse. — Au lieu de chauffer au bain-marie on peut encore ajouter quelques gouttes d'éther anhydre, pour dissoudre les dernières portions de paratoluidine non dissoutes.

Le produit de réaction est traité comme dans les cas précédents.

On obtient 8,5 g. de chlorhydrate de paratoluidine au lieu de 9,4 g. exigés par la théorie.

L'extraction de l'indanylparatolylamine à l'acide chlorhydrique à 5 o/o, donne lieu à une cristallisation de chlorhydrate de la base; ces cristaux, traités par un alcali, fournissent la base libre, sous forme cristalline, fondant à 61°-63° à l'état brut, et recristallisée dans l'alcool F = 65°5-66°5.

Le rendement brut de la réaction est de 67 o/o, et il est de 52-53 o/o en produit pur.

Solubilité à 19°. — Alcool à 95° : 4 o/o; Ether : 35 o/o; Benzène : 75 o/o; Chloroforme : 65 o/o; Nitrobenzène : 55 o/o; Sulfure de carbone : 80 o/o.

Analyse. — Subst. = 0,2089 g.; CO₂ = 0,6583 g.; H₂O = 0,1491 g. Subst. = 0,1316 g.; (Méth. Kjeldahl) NH₃ dist. corresp. à 5 cm³ 6 SO⁴H² N/10.

C ¹⁶ H ¹⁷ N	Calculé o/o	C = 86,1	H = 7,6	N = 6,3
	Trouvé	C = 85,94	H = 7,9	N = 6,0

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,1720 g.; Dissolv. 33,0027 g.; Abaissement = 0°12.

C¹⁶H¹⁷N Poids moléculaire : Calculé = 223; Trouvé = 220.

Réfraction moléculaire de la paratolyldandanylamine solide en solution benzénique.

$D_4^{25} = 0,89679$ pour la solution de la N-paratolyldandanylamine.

$n_D^{25} = 1,51165$ pour la solution de la N-paratolyldandanylamine.

$\rho = 13,6865$ pour la solution de la N-paratolyldandanylamine.

Les données pour le benzène sont celles indiquées dans le cas précédent.

Donc :

$$\mathfrak{R} \text{ solution} = 0,33437 \quad \text{et} \quad \mathfrak{R} \text{ substance} = 0,32745$$

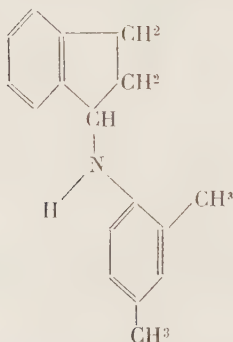
Il s'ensuit :

$$\text{Réfraction moléculaire} = 73,02$$

$$\text{Calculée} = 70,29.$$

La quatrième partie de ce travail discutera ce résultat.

INDANYLXYLYLAMINE



Ce composé se prépare comme ses homologues inférieurs, en remplaçant dans les réactions précédentes les toluidines par la xylidine. Le mélange de 10 g. de chlorure d'indane et de 15,9 g. de xylidine (4 amino-1,3 xylène) rectifiée, se prend immédiatement en masse, avec fort dégagement de chaleur ; en traitant comme d'habitude on obtient 9,1 g. de chlorhy-

drate de xylylidine au lieu de 10,36 g. calculés pour la théorie.

On extrait la base de sa solution étherée par l'acide chlorhydrique à 5 o/o.

C'est une huile incolore, distillant à 218° sous 17 mm. Elle est soluble en toutes proportions dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le nitrobenzène et le sulfure de carbone.

Le rendement de la réaction est de 55-56 o/o en produit pur.

Analyse. — Subst. = 0,1466 g.; CO_2 = 0,4630 g.; H_2O = 0,1096 g. Subst. = 0,1885 g. (Méth. Kjeldahl); NH_3 dist. corresp. à 7 cc. 5 $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$.

$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$	Calculé o/o	C = 86,1	H = 8,0	N = 5,9
	Trouvé	C = 86,1	H = 8,3	N = 5,54

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,4287 g.; Dissolv. = 32,9607 g.; Abaissement = 0°285.

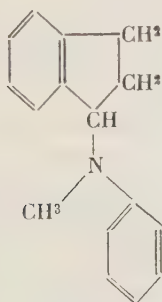
$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$ Poids moléculaire : Calculé = 237; Trouvé = 231.

$d_4^{15} = 1,060$ $n_D^{15} = 1,6037$

$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$ Réfraction moléc. : Calculée = 74,91; Trouvée = 76,87
Exalt. = 1,96.

(Voir la quatrième partie de ce travail, qui discutera ce résultat).

INDANYLMÉTHYLPHÉNYLAMINE



Cette base tertiaire s'obtient comme les bases secondaires

précédemment décrites, par l'action directe du chlorure d'indane sur la monométhylaniline. Dans le produit de réaction on isole l'amine tertiaire par rectification.

14 g. de méthylaniline rectifiée ($E = 80^{\circ}\text{--}81^{\circ} / 11 \text{ mm.}$) sont additionnés de 10 g. de chlorure d'indane fraîchement préparé; immédiatement se produit un dégagement de chaleur progressif, qui est très marqué après 2-3 minutes de contact, et bientôt apparaît une masse gélatineuse blanche, dont la quantité augmente de plus en plus, en même temps que le dégagement de chaleur s'accroît. Après un contact total de 7-8 minutes, le mélange est complètement pris en masse. Pendant cette réaction, la température s'élève vers $50^{\circ}\text{--}60^{\circ}$.

En traitant le produit de réaction à l'éther anhydre, on isole 8,6 g. de chlorhydrate de méthylaniline au lieu de 9,4 g. exigés par la théorie.

A la rectification passent quelques gouttes de méthylaniline et de chlorure d'indane non entrés en réaction, puis l'indanylméthylphénylamine distille à $191^{\circ}\text{--}192^{\circ}$ sous 11 mm. sous forme de liquide incolore. Il est nécessaire de purifier la base ainsi obtenue, en l'agitant avec une solution diluée d'acide chlorhydrique (15-20 o/o) jusqu'à ce qu'elle y soit dissoute complètement. Après lavage de la solution chlorhydrique à l'éther, on remet la base en liberté par alcalinisation et on la rectifie à nouveau.

Cette base est soluble à environ 6 o/o, dans l'alcool à 95° à la température de 15° , et en toutes proportions dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le nitrobenzène et le sulfure de carbone.

Le rendement de la réaction est de 77-78 o/o en produit pur.

Analyse. — Subst. = 0,2424 g.; CO_2 = 0,7658 g.; H_2O = 0,1696 g.; Subst. = 0,3118 g.; Vol. d'azote = 17 cc. 2 à 18° ; Press. barom. = 745,8 mm.

$\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{N}$	Calculé o/o	C = 86,1	H = 7,6	N = 6,3
	Trouvé	C = 86,16	H = 7,77	N = 6,22

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,7929 g.; Dissolv. = 33,0007 g.; Abaissement = 0,0555.

$C^{16}H^{17}N$ Poids moléculaire : Calc. = 223 ; Trouvé = 220.

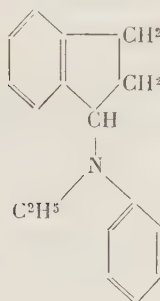
$$d_4^{15} = 1,079$$

$$n_D^{15} = 1,6165$$

$C^{16}H^{17}N$ Réfraction moléc. : Calculée = 70,63 ; Trouvée = 72,27

$$\text{Exalt.} = 1,64.$$

INDANYLÉTHYLPHÉNYLAMINE



Cette base s'obtient par le même mécanisme que son homologue inférieur, et sa préparation s'effectue exactement dans les mêmes conditions. En mettant 15,9 g. de monoéthylaniline rectifiée ($E = 86-87^{\circ}/11$ mm.) en condensation avec 10 g. de chlorure d'indane, on obtient dans les conditions décrites plus haut, 9,3 g. de chlorhydrate d'éthylaniline, au lieu de 10,3 g. exigés par la théorie.

On isole et on purifie la base comme dans le cas de l'indanylméthylphénylamine. A la rectification passe une tête assez importante constituée par un mélange de chlorure d'indane et d'éthylaniline non attaqués, qui réagissent d'ailleurs immédiatement, avec abondante cristallisation.

L'indanyléthylphénylamine passe à $193^{\circ}-194^{\circ}$ sous 12 mm.; c'est un liquide incolore.

Le rendement de la réaction est de 73-74 o/o en produit pur.

Analyse. — Subst. = 0,2274 g.; CO^2 = 0,7175 g.; H^2O = 0,1670 g. Subst. = 0,3207 g.; Vol. d'azote = 17 cc. 5 à 19°; Press. barom. = 747,5 mm.

$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$	Calculé o/o	C = 86,1	H = 8,0	N = 5,9
	Trouvé	C = 86,05	H = 8,16	N = 6,1

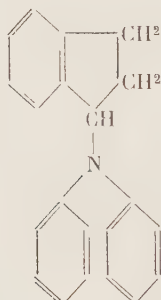
Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,2946 g.; Dissolv. = 33,0555 g.; Abaissement = 0°195.

$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$ Poids moléculaire : Calculé = 237; Trouvé = 232.

$$d_4^{15} = 1,0648 \quad n_D^{15} = 1,6065$$

$\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}$ Réfraction moléc. : Calculée = 75,24; Trouvée = 76,82
Exalt. = 1,58

INDANYLDIPHÉNYLAMINE



L'action de la diphenylamine, base secondaire purement aromatique, sur le chlorure d'indane, semble avoir comme résultat, la décomposition presque instantanée de la plus grande quantité de celui-ci, en acide chlorhydrique et indène, qui se polymérise partiellement, et une faible quantité de chlorure agit sur la diphenylamine, avec formation de l'amine tertiaire, l'indanyldiphenylamine.

C'est ce qui résulte de l'expérience suivante.

12,1 g. de chlorure d'indane fraîchement préparé est additionné par petites portions de 26,8 g. de diphenylamine, pulvérisée finement, et séchée au vide sulfurique. La base se

dissout très facilement au début de l'addition, mais vers la fin il est nécessaire d'ajouter quelques centimètres cubes d'éther pour achever la dissolution. Après quelques minutes il se produit brusquement une cristallisation abondante de chlorhydrate de diphénylamine.

On traite le produit à l'éther anhydre, et en essorant, on obtient 15,4 g. de chlorhydrate de diphénylamine au lieu de 16,3 g. exigés par la théorie pour la réaction intégrale. La solution étherée est rectifiée au vide. Au début passe de l'indène (3 g.) qui se polymérise immédiatement; puis à 161°-162° sous 11 mm. distille de la diphénylamine (4,5 g.), cristallisant au refroidissement en belles tablettes carrées $F=51^{\circ}$ -52°. Dans le rectificateur reste une résine jaune (9 g.) à P. E. supérieur à 245° sous 12 mm. On dissout cette résine dans l'éther anh.; à l'évaporation de celui-ci se dépose une très petite quantité de cristaux blancs. Essorés et lavés à la ligroïne, ils se présentent sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 85°-86°, très solubles dans l'éther, moins dans la ligroïne. Recristallisés dans ce solvant, il fondent au même point.

Analyse. — Subst. = 0,1419 g.; CO_2 = 0,4566 g.; H_2O = 0,0901 g.

$C^{21}H^{19}N$	Calculé o/o	C = 88,4	H = 6,7
	Trouvé	C = 87,8	H = 7,0

Nous sommes donc bien en présence d'un produit semblant être de l'indanyldiphénylamine de formule brute $C^{21}H^{19}N$, fondant à 85°-86°. Le rendement en produit pur est cependant si faible (il n'est que de quelques pour cent) que nous avons été obligé d'en abandonner une étude et une caractérisation plus détaillée.

On peut déduire des expériences précédemment décrites, qu'il existe une différence très nette entre la condensation du

chlorure d'indane avec les amines primaires ou secondaires aliphatiques, et celle effectuée avec les amines primaires ou secondaires aromatiques.

Alors que dans le cas des amines aliphatiques, la réaction ne se produit pas immédiatement, elle est presque instantanée dans le cas des amines aromatiques primaires, et elle est encore très rapide dans le cas des bases aromatiques secondaires alcoylées.

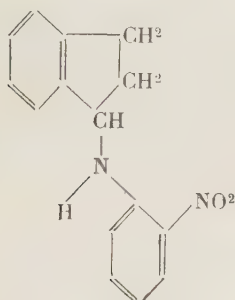
Il est possible que la rapidité de condensation plus grande du chlorure d'indane avec les bases aromatiques, soit due en partie à la grande sensibilité de leur groupe amino.

On sait en effet que ce groupe, fixé à un noyau benzénique favorise les substitutions dans le noyau, et augmente la sensibilité aux réactifs, capables d'introduire des atomes ou des radicaux électronégatifs dans la molécule. Dans les bases aromatiques, l'atome d'hydrogène le plus facilement remplaçable est celui des groupes aminogènes eux-mêmes, puis seulement viennent ceux situés dans le noyau.

Cette grande aptitude réactionnelle des atomes d'hydrogène du groupe aminogène des arylamines, pourrait trouver son explication dans le caractère de désaturation naturelle de l'atome d'azote. En effet, l'atome d'azote dans les amines aliphatiques se trouve à un état de désaturation plus grand que l'atome d'azote des bases aromatiques, et ceci se traduit même dans les basicités de ces deux groupes d'amines. Les atomes de carbone du noyau benzénique étant incomplètement saturés, ils peuvent échanger leur excès d'affinité avec l'atome d'azote, qui par suite aura moins de tendance à s'additionner une molécule d'acide, c'est-à-dire l'amine aromatique sera moins basique que l'amine aliphatique.

Il semble également que par suite de ce même échange d'affinité entre le noyau benzénique et l'azote, ce dernier, moins désaturé ait ses atomes d'hydrogène fixés moins solidement et par suite très facilement remplaçables.

INDANYLORTHONITROPHÉNYLAMINE



Cette base résulte de l'action de l'orthonitraniline sur le chlorure d'indane à température ordinaire.

L'orthonitraniline mise en réaction, a été préparée à partir de l'orthonitrochlorobenzène, par action de l'ammoniac aqueux, sous pression, sur ce composé, en opérant comme suit :

Dans un petit autoclave en fonte, de 2-3 l. de capacité, muni d'une bonne agitation mécanique, on introduit 158 g. d'orthochlorobenzène (1 mol.) avec 890 g. de solution aqueuse d'ammoniac à 21,06 o/o NH_3 (11 mol.). Après fermeture hermétique de l'autoclave, on le chauffe à température intérieure de 140° ; le bain d'huile extérieur, dont il est muni, est alors à 190° - 195° . A 140° intérieurement, la pression dans l'autoclave est de 20 kilos. On met l'agitateur mécanique en marche, et on maintient le milieu de réaction, pendant 7 heures, à 140° et à la pression de 20 kilos. Après refroidissement de l'appareil, on essore et on lave les cristaux d'orthonitraniline formée, avec un peu d'eau. On la purifie ensuite soit par recristallisation dans l'eau bouillante, soit par chlorhydratation en la faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique conc.; on précipite ensuite la base de son chlorhydrate instable, par dilution de la solution chlorhydrique ou par neutralisation avec le carbonate de soude. Puri-

fiée par ce dernier procédé, l'orthonitraniline obtenue fond à 69° , et on la condense comme suit avec le chlorure d'indane. On introduit par petites portions, dans 10 g. de chlorure d'indane, 18,1 g. d'orthonitraniline finement pulvérisée et séchée pendant 24 heures au vide sulfurique. Au début de l'addition il y a dissolution intégrale, mais vers la fin il se forme une bouillie brune avec les dernières portions d'orthonitraniline ajoutée. Après quelques minutes, il se produit une prise en masse du mélange, sans échauffement.

Après quelques jours le produit de réaction, qui est presque entièrement solide, est épuisé à l'éther anhydre à l'ébullition, et on essore. A l'évaporation du solvant la base cristallise en aiguilles orangées, fondant à l'état brut à 89° - 90° .

Dans la recristallisation du produit brut, on observe une anomalie, rencontrée également avec la métanitrophénylindanylamine. Le produit brut $F = 89^{\circ}$ - 90° , recristallisé dans l'alcool, fond d'abord à 87° - 88° , se solidifie, en le refroidissant un peu au-dessous de 87° , et une fois resolidifié, il ne fond plus à 87° , mais à $92^{\circ}5$ - $93^{\circ}5$. Ce phénomène est très probablement dû, à ce que nous avons affaire ici à deux formes cristallines différentes pour cette amine, dont l'une fondant à 87° - 88° , serait instable, et se transformerait dans l'autre, fondant à $92^{\circ}5$ - $93^{\circ}5$, forme stable. D'autre part, c'est bien l'alcool qui attribue les deux points de fusion à la base, puisque le même produit, cristallisé dans l'éther, et fondant à $92^{\circ}5$ - $93^{\circ}5$, recristallisé dans l'alcool, fond à nouveau à 87° - 88° et à $92^{\circ}5$ - $93^{\circ}5$. On ne peut imputer cette anomalie à la présence d'alcool de cristallisation, que nous avons recherché par évaporation sous vide de 15 mm. à 80° , et par analyse élémentaire, toujours avec des résultats négatifs.

Le rendement de la réaction en produit pur est de 55-56 o/o.

Solubilité à 17° . — Alcool à 95° : 1 o/o ; Ether : 5 o/o ; Benzène : 40 o/o ; Chloroforme : 20 o/o ; Nitrobenzène : 25 o/o ; Sulfure de carbone : 20 o/o.

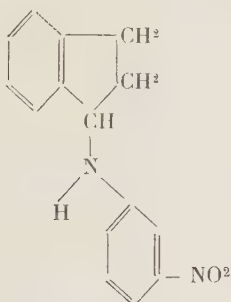
Analyse. — Subst. = 0,1289 g. ; H²O = 0,0692 g. ; CO² = 0,3348. Subst. = 0,2070 g. ; Vol. d'azote = 20 cm³ à 18° ; Press. barom. = 752,5 mm.

C ¹⁵ H ¹⁴ O ² N ²	Calculé o/o	C = 70,8	H = 5,5	N = 11,0
	Trouvé	C = 70,84	H = 5,53	N = 11,05

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,3186 g. ; Dissolv. = 32,8735 g. ; Abaissement = 0°195.

C¹⁵H¹⁴O²N² Poids moléc. : Calculé = 254 ; Trouvé = 252.

INDANYLMÉTANITROPHÉNYLAMINE



Cette base s'obtient comme son isomère ortho, en remplaçant dans la réaction précédemment décrite, l'orthonitraniline par la métanitraniline, et sa préparation s'effectue exactement dans les mêmes conditions.

Le mélange de la métanitraniline anhydre et du chlorure d'indane, donne une bouillie épaisse, de couleur brune, qu'on rend aussi homogène que possible, par un bon malaxage.

La masse est devenue presque solide après deux heures de contact, mais on remarque encore la présence de chlorure d'indane inaltéré. Après quelques jours ce dernier a complètement disparu et le produit de réaction s'est solidifié complètement, alors que dans le cas du dérivé ortho la solidification n'était pas totale. On pulvérise la masse de réaction au mortier, et on l'épuise au chloroforme anhydre bouillant.

La base brute, obtenue après évaporation de ce solvant et recristallisée dans l'éther, fond à 137° - 138° .

La recristallisation de l'indanylmétanitrophénylamine dans l'alcool, donne lieu au même phénomène, déjà mentionné dans le cas de son isomère ortho; elle fond une première fois à 127° - 128° , se solidifie immédiatement et fond une seconde fois à 137° - 138° . Il semble que là encore, nous ayons affaire à deux formes cristallines différentes, dont l'une serait instable, et ne s'obtiendrait que dans l'alcool. En effet, le produit à deux points de fusion recristallisé dans l'éther n'en présente qu'un seul; il fond à 137° - 138° ; une nouvelle cristallisation de ce même produit dans l'alcool, lui attribue à nouveau $F = 127^{\circ}$ - 128° et $F = 137^{\circ}$ - 138° .

Le rendement de la réaction est de 50 o/o en produit pur. A l'état pur, recristallisée dans l'alcool, cette base se présente sous forme de paillettes orangées, très fines et très légères.

Solubilité à 17° . — Alcool : 0,2 o/o ; Ether : 0,8 o/o ; Benzène : 2 o/o ; Chloroforme : 3 o/o ; Nitrobenzène : 3 o/o ; Sulfure de carbone : 1 o/o.

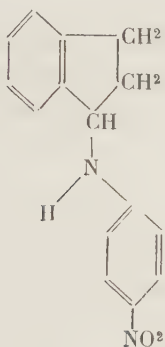
Analyse. — Subst. = 0,1000 g. ; H_2O = 0,0543 g. ; CO_2 = 0,2590 g. Subst. = 0,1227 g. ; Vol d'azote = 11 cc. 65 à $16^{\circ}5$; H = 740 mm.

$C^{15}H^{14}O^2N^2$	Calculé o/o	C = 70,8	H = 5,5	N = 11,0
	Trouvé	C = 70,64	H = 5,47	N = 10,7

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,4380 g. ; Dissolv. = 33,0217 g. ; Abaissement = $0^{\circ}265$.

$C^{15}H^{14}O^2N^2$ Poids moléculaire : Calculé = 254 ; Trouvé = 254.

INDANYLPARANITROPHÉNYLAMINE



Ce composé s'obtient comme ses deux isomères, avec la différence cependant que la réaction est beaucoup plus lente à température ordinaire.

Lorsqu'on mélange du chlorure d'indane et de la paranitraniline dans les conditions précédemment décrites, on obtient une masse pâteuse, qui n'a que très peu changé d'aspect après 48 heures de contact. La réaction n'est que très lente à température ordinaire. On ajoute environ 30 cm³ de benzène anhydre, et on chauffe le mélange réactionnel à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant 8 heures. Après ce temps, il reste encore de la paranitraniline inaltérée. On lave la solution benzénique à l'acide chlorhydrique dilué, pour éliminer la paranitraniline inaltérée dissoute. En éliminant le solvant au vide, on obtient un résidu de cristaux jaune d'or, de base, fondant à l'état brut vers 120°. Deux fois recristallisée dans l'alcool bouillant, la paranitrophényl-indanylamine fond à 126°-127° ; elle cristallise sous forme de petits prismes jaunes nacrés, ayant un dichroïsme rose très marqué. L'évaporation lente de sa solution étherée, abandonne de gros prismes bien formés.

Dans les conditions décrites, le rendement de la réaction est de 30 o/o environ en produit pur. Mais on peut l'améliorer

de beaucoup, lorsqu'on chauffe le mélange de chlorure et de base, dès le début, dans le benzène.

Nous n'avons pas observé d'anomalie au point de fusion.

Les trois nitrophénylindanylamines, en solution dans l'alcool absolu, présentent des intensités de coloration différentes, et l'ordre dans lequel on peut classer ces intensités semble varier avec la concentration. A la concentration $\frac{\text{molécule}}{500}$, l'ordre par intensité décroissante est ortho, méta, para, tandis que pour la concentration $\frac{\text{molécule}}{13000}$, l'ordre par intensité décroissante est ortho, para, méta.

Solubilité à 17°. — Alcool = 0,5 o/o; Ether = 3 o/o; Benzène = 6 o/o; Chloroforme = 16 o/o; Nitrobenzène = 14 o/o; Sulfure de carbone : 1-2 o/o.

Analyse. — Subst. = 0,2329 g.; CO_2 = 0,6020 g.; H_2O = 0,1198 g. (Méth. Kjeldahl). Subst. = 0,1301 g.; NH_3 dist. corresp. à 10 cm³ 3 $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}/10$.

$\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{N}^2$	Calculé 0/0	C = 70,8	H = 5,5	N = 11,0
	Trouvé	C = 70,5	H = 5,7	N = 11,07

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,6645 g.; Dissolv. = 32,9523 g.; Abaiss. = 0°380.

$\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{O}^2\text{N}^2$ Poids moléculaire : Calculé = 254; Trouvé = 269.

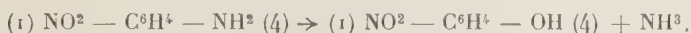
Pour comprendre la marche des trois réactions précédemment décrites, nous devons nous rappeler les propriétés des arylamines nitrées.

La nature basique des amines aromatiques, se trouve affaiblie considérablement par l'introduction d'halogènes, et plus encore de groupes nitrés dans le noyau benzénique. Les amines substituées par ces groupes, forment, par suite, des sels qui sont plus instables que ceux des amines correspondantes; l'eau les dissocie partiellement ou même totalement.

L'influence des substituants sur le caractère du groupe

amino, dépend non seulement de leur nature, mais encore de leur position, et sur de nombreux exemples, on a déterminé par des mesures physico-chimiques, que cette influence est plus faible en position méta, alors qu'elle est la plus forte en position ortho. Inversement, le caractère acide d'un groupe amino acétylé se trouve renforcé par les mêmes substituants, et cette influence est de nouveau à peine perceptible dans la position méta, alors qu'elle est très forte en position ortho.

Un fait bien connu, montrant la différence très nette entre les diverses positions du groupe nitro en particulier, dans la molécule aminée, est le suivant : la paranitraniline subit une coupure en paranitrophénol et ammoniac, par ébullition avec une lessive de soude ⁽¹⁾ tandis que la métanitriline reste inaltérée dans les mêmes conditions.



Si l'introduction de groupes nitrés, dans les amines aromatiques, n'avait qu'un effet de diminution de leur basicité, sans toucher à la sensibilité du groupe amino, les nitranilines devraient se condenser encore très facilement, et surtout très rapidement, avec le chlorure d'indane.

Mais alors que le groupe amino sensibilise la molécule envers les réactifs chimiques, le groupe nitro, au contraire, la stabilise envers ces mêmes réactifs. On mettra nettement en évidence, cette influence différente des groupes amino et nitro sur le noyau benzénique, en soumettant à une réaction destructrice des composés polynucléaires, ayant l'un ou l'autre de ces groupes dans un des noyaux benzéniques. L' α -naphtylamine oxydée, fournira ainsi de l'acide phtalique, tandis que l' α -nitronaphtaline donnera de l'acide nitrophtalique, dans les mêmes conditions. Le groupe nitro semble donc avoir une influence opposée à celle du groupe amino.

Dans les nitranilines, les deux influences se contrebalancent : l'influence sensibilisatrice du groupe amino est anni-

⁽¹⁾ P. WAGNER, *B.* (1874), 7, 76.

hilée en grande partie par l'influence stabilisatrice du groupe nitro.

Ces connaissances semblent expliquer que les nitranilines réagissent beaucoup moins rapidement, avec le chlorure d'indane, que l'aniline et ses homologues supérieurs, les toluidines et xylidines, de même que les alcoylanilines. Et comme d'autre part, l'influence du groupe nitro dépend de sa position dans la molécule, il s'ensuit que la métanitraniline doit réagir plus vite et plus complètement, que les para- et orthonitranilines, toutes choses égales d'ailleurs. Nos expériences nous ont permis de confirmer qualitativement cette prévision.

Action du chlorure d'indane sur la di- et la trinitraniline.

Nous avons déjà mentionné la grande influence exercées sur la molécule aminée aromatique, par la présence d'un seul groupe nitro dans la molécule, et les trois expériences précédemment décrites, ont été particulièrement suggestives à ce sujet.

Tout ce que nous avons dit pour un seul groupe nitro, s'applique à plus forte raison à deux et à trois de ces groupes. Déjà deux groupes nitro, introduits dans l'aniline, affaiblissent tellement sa basicité, que la dinitraniline qui en résulte, ne peut plus former de sels avec les acides; trois groupes nitro donnent même un caractère nettement acide à la molécule, et la trinitraniline est capable de s'unir aux bases.

De plus, deux et trois radicaux nitro stabilisent la molécule aromatique aminée à telle point, qu'elle ne présente presque plus aucune sensibilité envers les réactifs chimiques, et pour cette raison la dinitraniline et la trinitraniline sont des corps extrêmement robustes, par rapport aux amines aromatiques elles-mêmes, qui sont des composés très délicats.

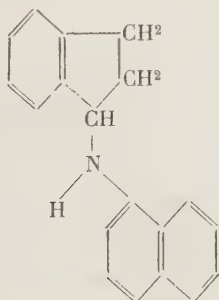
D'après ces connaissances, il était facile à prévoir que l'action du chlorure d'indane sur la dinitro- et la trinitroaniline ne donnerait aucun résultat.

C'est en réalité ce qui a eu lieu.

Lorsqu'on mélange séparément, de la dinitraniline 1.2.4., de même que de la trinitraniline 1.2.4.6 à l'état pulvérulent et anhydre, à du chlorure d'indane, il se produit aussitôt un dégagement d'acide chlorhydrique, qui est rapide pour la réaction du chlorure sur la dinitraniline, et plus lent dans le cas de la trinitraniline. Après environ 12 heures, le tout est pris en masse. Mais en reprenant les produits de réaction par l'éther, on retrouve intégralement, aussi bien la di- que la trinitraniline inaltérée ; somme toute, dans ces conditions il n'y a eu que décomposition du chlorure d'indane avec dégagement d'acide chlorhydrique gazeux, puisque ces deux nitranilines ne donnent plus de sels avec les acides.

Ceci montre une fois de plus, que dans l'action du chlorure d'indane sur les amines primaires et secondaires aromatiques, la sensibilité du groupe —NH^2 , ou —NHR , joue un rôle prépondérant. Mais alors que les ortho, méta et paranitranilines, dont la sensibilité est déjà très atténuée par le seul groupe nitro présent dans la molécule, réagissent cependant encore sur le chlorure d'indane avec formation des indanyl-amines nitrées correspondantes, la di- et la trinitraniline n'ont plus aucune action dans les mêmes conditions.

INDANYL- α -NAPHTYLAMINE



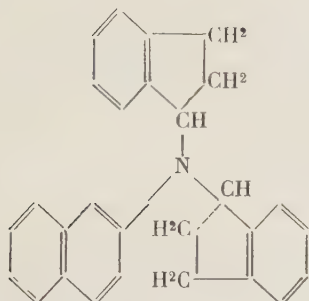
Cette base résulte de la réaction de l' α -naphtylamine sur le chlorure d'indane. La mise en réaction de 18,8 g. d' α -naphtylamine avec 10 g. de chlorure d'indane s'opère comme dans le cas de la paratoluidine ; la prise en masse est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur.

On épuise le produit réactionnel à l'éther anhydre ; il reste un résidu de 11,8 g. de chlorhydrate d' α -naphtylamine (théorie = 11,77 g. pour la réaction totale). Après lavage de la solution étherée à l'acide chlorhydrique dilué, et élimination du solvant au vide, l'indanyl- α -naphtylamine reste sous forme d'une huile épaisse brun-rouge. De nombreux essais de cristallisation, dans la plupart des solvants usuels et leurs mélanges, n'ont pu amener sa cristallisation. De même des essais de rectification sous vide, ne nous ont donné aucun résultat. Des essais de préparation du chlorhydrate de la base, en solution étherée, par l'acide chlorhydrique sec, ont été plus heureux. Le chlorhydrate qui précipite, de la solution conc. de la base, à l'état de poudre rose, est essoré et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre ; puis on le sèche immédiatement sous vide. Il faut éviter toute trace d'humidité dans cette opération ; elle provoque la dissociation du chlorhydrate. Celle-ci a lieu notamment, lorsqu'on sèche le chlorhydrate à l'air, ou lorsqu'on n'essore pas assez vite. Malgré toutes les précautions prises, le chlorhydrate d'indanyl- α -naphtylamine ne nous donne que des chiffres médiocres à l'analyse. Tous les essais de sa recristallisation ont été négatifs.

Une solution diluée de la base dans l'éther anh., saturée d'acide chlorhydrique, laisse déposer très lentement des cristaux bien formés de chlorhydrate, mais donnant cependant, eux aussi des résultats médiocres au dosage.

Dosage d'azote — Subst. = 0,4752 g. ; Vol. d'azote = 17 cm³ 4 à 16° ; Press. barom. = 749,7 mm.

C¹⁹H¹⁸NCl Calculé N o/o = 4,7 ; Trouvé = 4,2

DIINDANYL- β -NAPHTYLAMINE

L'action du chlorure d'indane sur la β -naphthylamine, contre toute attente, ne conduit pas à la base secondaire, l'indanyl- β -naphthylamine, comme dans le cas de l'action de l' α -naphthylamine, mais on obtient la base tertiaire, la diindanyl- β -naphthylamine.

On effectue la condensation exactement comme dans le cas précédent.

Le mélange du chlorure et de la β -naphthylamine finement pulvérisée et sèche, forme une émulsion rose, qu'on malaxe jusqu'à parfaite homogénéité. Ici la réaction se fait encore lentement, comme dans le cas des nitranielines, et sans dégagement de chaleur perceptible. Après 36 heures de contact, le mélange s'est solidifié, mais il reste encore un peu de chlorure inaltéré. On laisse la réaction se compléter pendant quelques jours.

On traite le produit de réaction, à l'éther anhydre, comme dans le cas de l' α -naphthylindanylamine et après élimination du solvant on obtient de même une huile visqueuse rouge foncé ; en l'amorçant avec une trace de poudre rose obtenue sur les parois de l'essoreuse pendant son traitement, et en la redissolvant dans l'éther anh., la diindanyl- β -naphthylamine se dépose sous forme de poudre microcristalline, blanche,

qu'on essore; recristallisée dans un mélange d'alcool et de benzène, elle fond à 169° - 170° .

Analyse. — Subst. = 0,1978 g.; CO_2 = 0,6486 g.; H_2O = 0,1207 g. Subst. = 0,1529 g.; Vol. d'azote = 4 cm^3 à 18° ; Press. barom. = 727,3.

$\text{C}^{28}\text{H}^{25}\text{N}$	Calculé o/o	C = 89,8	H = 6,7	N = 3,7
	Trouvé	C = 89,43	H = 6,78	N = 3,45

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,4085 g.; Dissolv. = 32,8397 g.; Abaissement = $0^{\circ}170$.

$\text{C}^{28}\text{H}^{25}\text{N}$ Poids moléc. : Calculé = 375; Trouvé = 371.

Lorsqu'on chlorhydrate par HCl sec la solution mère, obtenue dans l'essorage de la base cristallisée, il se forme des flocons roses de chlorhydrate de diindanyl- β -naphtylamine qu'on isole avec les précautions citées pour le chlorhydrate d'indanyl- α naphtylamine.

Dosage d'azote. — Subst. = 0,4244 g.; Vol d'azote = 13 cm^3 à 15° ; Press. barom. = 747,5 mm

$\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{NCl}$ Calculé N o/o = 3,4; Trouvé = 3,75.

En isolant de ce sel, la base libre, par dissolution dans l'alcool et neutralisation à la potasse alcoolique, puis en versant la solution alcoolique de la base dans un grand volume d'eau, on obtient une poudre rose amorphe, fondant sans netteté vers 60° ; toutes les tentatives de purification, pour lui attribuer un point de fusion net, ont échoué. Malgré la grande différence de point de fusion, avec la base précédemment décrite ($F = 170^{\circ}$), le produit $F = 60^{\circ}$ env., a cependant la même constitution que lui.

Analyse. — Subst. = 0,1567 g.; CO_2 = 0,5128 g.; H_2O = 0,0971 g.

$\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{N}$	Calculé o/o	C = 89,8	H = 6,7
	Trouvé	C = 89,3	H = 6,9

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,6289 g.; Dissolv. = 33,2181 g.; Abaissement = $0^{\circ}25$.

$\text{C}^{28}\text{H}^{25}\text{N}$ Poids moléc. : Calculé = 375; Trouvé = 384.

Nous voilà en présence de deux produits à points de fusion bien différents (60° et 170°), étant tous deux de la diindanyl- β -naphtylamine. Mais jusqu'à présent nous ne sommes pas fixés, si nous avons affaire à deux isomères, ou si tout simplement, la forme fusible vers 60° est celle de 170° , à un état de moins grande pureté. La résolution du problème se heurte, en effet, à la difficulté de recristallisation de la forme fusible vers 60° ; c'est une poudre rose, amorphe, très soluble dans les solvants usuels, mais devenant huileuse après évaporation des solvants.

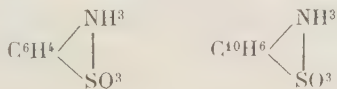
Action du chlorure d'indane sur l' α -aminoanthraquinone.

Lorsqu'on fait agir du chlorure d'indane sur de l' α -aminoanthraquinone finement pulvérisée, à la température ordinaire, le mélange, primitivement visqueux, se solidifie peu à peu, et finit par se prendre en masse solide. Dans le produit de réaction, nous avons pu caractériser la formation de chlorhydrate d' α -aminoanthraquinone, mais alors que dans le cas de l'action du chlorure d'indane sur la diphenylamine, nous avons réussi à isoler de très faibles quantités de diphenylindanylamine, nous n'avons pu obtenir ici qu'un produit pulvérulent, exempt d'azote, et présentant à l'analyse les chiffres d'un polymère de l'indène, formé par la décomposition du chlorhydrate d'indène avec élimination d'acide chlorhydrique, ce dernier se fixant sur l'aminoanthraquinone.

Action du chlorure d'indane sur les amines sulfonées.

Dans la série des amines sulfonées, l'action du chlorure d'indane ne nous a pas conduit aux bases sulfonées correspondantes.

On sait que les acides sulfoaminés, tels que l'acide sulfanilique, l'acide naphthionique sont probablement à considérer comme des sels internes ayant la formule suivante :



Pour cette hypothèse plaide le fait que, dans la plupart des cas, les acides libres ne se laissent pas acétyler par l'acide acétique, tandis que les sels de sodium, au contraire, qui contiennent en tout cas un groupe amino libre, se laissent acétyler facilement ; le peu de solubilité des acides libres est aussi en faveur de l'existence des sels internes.

Les essais de condensation de ces amines sulfonées libres avec le chlorure d'indane, semblent eux aussi appuyer cette hypothèse, car dans aucun cas nous n'avons pu obtenir les indanylamines correspondantes.

Nous avons essayé de condenser avec le chlorure d'indane les acides sulfanilique, naphthionique, Laurent et péri, tous à l'état finement pulvérisés et déshydratés. Dans tous les cas, il y a dégagement d'acide chlorhydrique immédiatement après le mélange, puisque ces amines sulfonées ne forment pas de chlorhydrate. Le mélange du chlorhydrate d'indène et de l'acide naphthionique, seul, se solidifie après quelques jours de contact. Mais en épuisant le produit de réaction, par une solution de carbonate de soude, il reste une résine brune, un polymère de l'indène, et les extractions carbonatiques évaporées, laissent cristalliser du naphthionate de soude, correspondant intégralement à la quantité d'acide naphthionique mis en réaction.

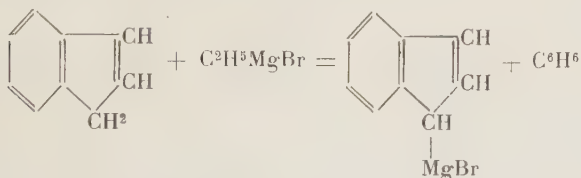
L'action du chlorure d'indane sur les acides amino-sulfonés libres, semble donc se limiter à une décomposition du chlorure, avec dégagement d'acide chlorhydrique gazeux.

Mobilité du CH^2 indanique.

La mobilité, du même ordre, des atomes d'halogène en α dans l'indène et dans l'indane, nous a incité à vérifier que la mobilité d'un atome d'hydrogène, dans le CH^2 indénique est due, à l'influence de la double liaison extérieure et à la double liaison benzénique, et non à cette dernière seule. Dans ce but, nous avons préparé l'indane, par hydrogéné-

tion de l'indène en présence de noir de platine, en solution étherée; ce procédé, que nous avons décrit récemment (2), nous a donné un rendement de 97 o/o et l'hydrocarbure présente le point d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction publiés par Perkin et Revay (1).

L'indane, soumis à l'action de $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ à 100° , puis à 135° , ne donne lieu à aucune double décomposition même après 20 heures de chauffe ⁽²⁾. La double liaison extérieure indénique, est donc nettement cause de la mobilité d'un hydrogène dans le CH^2 de l'indène, puisque la réaction :



est sensiblement quantitative à 100° (3).

Préparation de l'hydrindène par hydrogénation de l'indène par le noir de platine.— Ce carbure a déjà été préparé par différents auteurs et différentes méthodes.

Kræmer et Spilker ⁽⁴⁾ le préparent, par réduction de l'indène du goudron de houille, par le sodium en solution alcoolique, et ils le purifient, c'est-à-dire le débarrassent de l'indène qui pourrait encore l'accompagner, en résinifiant ce dernier par l'acide sulfurique concentré; ils entraînent ensuite l'hydrindène pur à la vapeur d'eau.

Gattermann ⁽⁵⁾ en améliorant le mode opératoire de Kræmer et Spilker, arrive à un rendement de 60 o/o en hydrindène.

(¹) *Chem. Soc.* (1894), t. LXV, p. 248 et (1896), t. LXIX, p. 1229.

(2) COURTOT et DONDELINGER, *C. R.* (1924), t. CLXXVIII, p. 493.

(³) GRIGNARD et COURTOT, *C. R.* (1911), t. CLII, p. 272.

(4) *B.* (1890), 23, 3281.

(⁵) A. (1906), 347, 382.

En faisant des études sur les équilibres dans les hydrogénations catalytiques, Padoa et Fabris (1) obtiennent cet hydrocarbure par hydrogénation de l'indène à 250°, en présence de nickel ; mais dans ce procédé se produisent des réactions secondaires. Les auteurs n'indiquent pas le rendement obtenu.

J. v. Braun (2) hydrogène l'indène en présence de chlorure de palladium, en solution méthylalcoolique. Le rendement de la réaction est de 80 o/o en hydrindène pur.

Nous avons réussi à préparer l'hydrindène par hydrogénation au noir de platine (3) avec des rendements quantitatifs.

Nous avons opéré cette hydrogénation catalytique sur une demi-molécule d'indène (58 g.).

Pour nous rendre compte de la vitesse de fixation de l'hydrogène sur ce composé, nous avons fait un essai préliminaire, portant sur 12 g. d'indène, dissous dans environ 50 cm³ d'éther anhydre, et en opérant avec 2 g. de noir de platine. Dans cet essai on remarque, que la vitesse d'hydrogénation, très grande au début, se traduit à la fin de la fixation par un palier très net.

Les 46 g. d'indène restants de la demi-molécule, dissous dans 150-200 cm³ d'éther anhydre et hydrogénés avec 7 g. de platine fixent 10 litres d'hydrogène en 46 minutes. La vitesse est pratiquement constante, du début à la fin de l'hydrogénation. Pendant toute la durée de la fixation il se produit un sensible dégagement de chaleur, qui s'arrête brusquement, lorsque la quantité théorique d'hydrogène est fixée ; ceci peut même être un critérium de fin de réaction, dans le cas présent.

Après élimination de l'éther, l'hydrindène passe intégrale-

(1) *Atti*, t. XVII, pp. 111-115 et *C.* (1908), I, 1395.

(2) *B.* (1918), 51, 291. Voir aussi Borsche et Pommer *B.* (1921) 54, 102.

(3) Cette expérience a été effectuée au laboratoire de M. VAVON, et nous sommes heureux de lui adresser ici nos vifs remerciements.

ment à 56°-57° sous 10 mm. Le rendement en hydrindène pur est de 97-98 o/o.

Son indice de réfraction donne pour la raie jaunée du sodium et à 15°.

$$n_D^{15} = 1,5405.$$

La densité de la même portion, prise à 15°, nous donne la valeur :

$$d_4^{15} = 0,9671.$$

De là résulte la réfraction moléculaire $\mathcal{M}$:

	Calculée	Trouvée
$\mathcal{M} =$	37,96	38,31

Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par Perkin et Revay ⁽¹⁾.

Pour nous assurer de la pureté de notre hydrindène, nous l'avons traité, comme Kræmer et Spilker (*loc. cit.*), par l'acide sulfurique conc. ; après dilution par l'eau, on soumet l'hydrindène à l'entraînement à la vapeur d'eau. Le produit recueilli est rectifié soigneusement au vide ; il présente alors exactement le même point d'ébullition 56°5-57° sous 10 mm. et le même indice de réfraction qu'avant purification.

Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'hydrindène.
— M. Courtot a montré ⁽²⁾, comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, que l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'indène se fait quantitativement à 100° d'après le mécanisme indiqué à la page 69.

En suivant la même technique, nous avons fait agir le bromure d'éthylmagnésium sur l'hydrindène, pendant 14 heures à 100°, pour former le bromure d'indanylmagnésium. En ajoutant à la solution toluénique du produit de réaction, 18,2 g. (1/10 mol.) de benzophénone dissoute dans

⁽¹⁾ Soc., 65, p. 248 et 69, p. 1229.

⁽²⁾ COURTOT, *Thèse de Doctorat*, Nancy (1915), p. 20.

deux fois son poids d'éther, et en portant deux heures à l'ébullition, il devrait se former, après hydrolyse, le diphényldihydrobenzofulvanol préparé par M. Courtot ⁽¹⁾, par hydrogénation au noir de platine, du diphénylbenzofulvanol, obtenu lui-même par condensation de la benzophénone, avec le magnésien de l'indène. Mais au lieu de ce composé nous avons obtenu le diphényléthylcarbinol $F = 92^{\circ}$ - 93° , parfaitement cristallisé. Ce carbinol résulte de l'action de la benzophénone sur le bromure d'éthylmagnésium, qui, par suite, n'a pas réagi sur l'hydrindène.

En répétant cette même expérience dans le xylène, au lieu du toluène, comme solvant, et en chauffant pendant 20 heures à 130° - 135° le résultat est encore négatif. On carbonate par le gaz carbonique sec le produit de réaction obtenu, et au lieu de l'acide indane carbonique, on obtient par hydrolyse de l'acide propionique.

L'hydrindène est donc bien un produit neutre en présence du bromure d'éthylmagnésium.

Nous insistons sur cette réaction parce qu'elle démontre, que la mobilité de l'atome d'hydrogène du CH^2 indénique est bien due à la double liaison extérieure du noyau pentagonal. L'hydrindène qui ne possède pas cette double liaison, se comporte exactement comme l'hydrocarbure benzénique correspondant à chaîne latérale ouverte ⁽²⁾.

⁽¹⁾ COURTOT, *Thèse de Doctorat*, Nancy (1915), p. 165.

⁽²⁾ KRÄMER et SPILKER, *B.* (1890), 23, 3281.

TROISIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES SELS DES BASES INDANIQUES ET DÉTERMINATION DE LEURS CONSTANTES ÉLECTROLYTIQUES

Nous avons préparé les chlorhydrates de toutes les bases précédemment décrites et également les oxalates de quelques-unes. Ces sels nous permettent de confirmer la composition des bases dont ils résultent, mais de plus, leur étude électrolytique nous renseigne sur leurs propriétés physico-chimiques, telles que leur degré d'hydrolyse. Nous pouvons en déduire la basicité des amines elles-mêmes.

Quoique dans la purification de nos bases, nous ayons déjà été amenés à préparer leur chlorhydrate, nous sommes cependant obligés de les rappeler tous ici. Cela nous permet d'invoquer des analogies, et d'exposer des considérations d'ordre général sur leurs propriétés.

Préparation.

Pour préparer les chlorhydrates on peut suivre deux voies :
1^o neutraliser l'amine par de l'acide chlorhydrique aqueux dilué et évaporer la solution ; le chlorhydrate en cristallise ;
2^o le gaz chlorhydrique sec précipite le chlorhydrate, de la solution étherée anhydre de la base, sous forme de poudre microscristalline blanche, dans la plupart des cas. Il suffit d'essorer, de laver à l'éther anhydre, et de sécher le chlorhydrate obtenu. C'est cette seconde méthode qui est la plus

commode et la plus rapide ; nous l'avons employée pour toutes nos bases.

La première méthode est applicable uniquement aux amines aliphatiques indaniques dans les conditions indiquées ; leurs chlorhydrates sont en effet des sels très solubles dans l'eau, et ne se dissocient pratiquement pas.

Au contraire, les chlorhydrates des bases aromatiques indaniques sont très dissociables, comme nous le verrons plus loin au point de vue quantitatif, et on n'arrive pas à les obtenir purs par simple neutralisation de la base avec de l'acide chlorhydrique aqueux. Mais en agitant la solution étherée de la base avec de l'acide chlorhydrique à 10 o/o, on obtient une solution chlorhydrique, déposant au repos, et quelquefois même immédiatement, de belles aiguilles blanches de sel, qu'il suffit d'essorer ; ce procédé nous a réussi dans le cas de l'indanylphénylamine et de ses homologues mono- et diméthylés dans le noyau.

Pour les autres indanylamines aromatiques, ce procédé ne donne aucun résultat, les sels s'hydrolysent en effet complètement par suite de leur faible basicité.

La deuxième méthode de formation des chlorhydrates est valable pour toutes les bases étudiées, à l'exception des bases nitrées.

Elle réussit particulièrement bien dans le cas des amines aliphatiques ; leurs sels précipitent immédiatement de la solution étherée de la base, et ceci constitue un moyen commode de séparation de celle-ci d'avec les impuretés qui l'accompagnent ; nous avons eu déjà l'occasion de la signaler dans la purification de l'indanylamine et de ses homologues supérieurs aliphatiques.

Dans le cas des indanylamines aromatiques, la formation du sel par ce procédé varie avec l'amine, et la concentration employée ; il arrive quelquefois que le sel se dépose d'abord sous forme d'huile incolore, et celle-ci se concrète peu à peu. C'est ce qui a lieu avec les phényl- et tolylindanylamines. La

xylylindanylamine donne une solution étherée limpide, laissant déposer le sel cristallisé seulement après un certain temps. Ceci tient à ce que ces sels sont partiellement solubles dans l'éther anhydre, contrairement à ceux des bases aliphatiques.

Les bases nitrées ne nous ont donné leurs sels cristallisés qu'en solution benzénique.

On obtient un dépôt immédiat de chlorhydrate d'indanyl- α -naphtylamine seulement en solution concentrée, car il est encore relativement soluble dans l'éther.

Le sel de la diindanyl- β -naphtylamine précipite comme celui d'une amine aliphatique, sans en posséder cependant les autres propriétés caractéristiques.

La méthyl- et l'éthylphénylindanylamine ne nous ont pas donné de chlorhydrates cristallisés.

Les chlorhydrates étudiés se classent en deux groupes d'après leurs propriétés.

Ceux des indanylamines aliphatiques sont très solubles dans l'eau et l'alcool, sauf celui de la diindanylamine qui n'est que peu soluble. Dans l'éther et le benzène ils sont très peu solubles. En solution aqueuse ils ne sont pratiquement pas dissociés.

Les chlorhydrates d'indanylamines aromatiques, ne sont solubles dans l'eau et l'alcool qu'en se dissociant très fortement, et dans quelques cas même complètement, par opposition aux sels des bases aliphatiques, très stables dans l'eau. Dans le benzène ils sont également très peu solubles.

Méthode de dosage des sels d'amine.

Menschutkin ⁽¹⁾ a montré, que de nombreux sels minéraux des amines se titrent en solution aqueuse avec des lessives de potasse, soude, baryte, ammoniacque et triéthylamine, comme si l'acide libre, seul, était présent. Dans tous les dosa-

(1) MENSCHUTKIN, *B.* (1883), 16, 316

ges effectués il a obtenu les meilleurs résultats avec des liqueurs titrées de soude et de potasse et avec la phénolphtaléine comme indicateur.

Pour la titration des sels d'amines aromatiques primaires ⁽¹⁾, on peut opérer sans précaution en solution aqueuse, puisque ces bases ne sont pas alcalines à la phénolphtaléine et la coloration rouge n'apparaît qu'après la saturation de la totalité de l'acide par l'alcali.

Les amines aliphatiques au contraire, en solution aqueuse, sont alcalines à la phénolphtaléine; mais leur combinaison rouge avec cet indicateur est décomposée immédiatement lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution aqueuse, et il suffit d'une goutte d'un alcali fort pour la faire réapparaître. La seule précaution à prendre c'est qu'il y ait au moins 4 volumes d'alcool pour 1 volume de potasse ou de soude à la fin de la titration. Des nombreux essais effectués par Menshutkin et Dyboski ⁽²⁾, sur des sels d'amines de différentes natures, il résulte clairement que l'exactitude de cette méthode de dosage est sans contestation.

Nous l'avons appliquée à l'analyse de tous nos chlorhydrates et oxalates préparés et elle nous a donné entière satisfaction. Dans deux cas, que nous verrons dans la suite, où nous croyions la méthode en défaut, nous avons trouvé les mêmes résultats par gravimétrie (méthode Liebig).

Nous avons effectué tous les dosages d'acide chlorhydrique, en dissolvant le sel d'amine dans l'alcool à 95⁰, à froid, et en titrant avec une solution aqueuse dixième normale de soude caustique en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Dans le cas des indanylamines aromatiques, un excès d'alcool n'est pas nécessaire puisque ces bases ne sont pas alcalines à la phénolphtaléine. Nous nous servions d'une burette graduée en vingtième de centimètres cubes, permettant

⁽¹⁾ Voir aussi v. PECHMANN, *B.* (1894), 27, 1693.

⁽²⁾ MENSCHUTKIN et DYBOSKI, *J. R.*, 29, 240 (1897) et *C.* (1897), II, 435.

En se servant de la méthode, que nous exposerons plus loin en détail, on trouve :

$$p_H = 4,37; K_b = 5,75 \times 10^{-7}; \gamma = 0,02 \text{ o/o}; x = 0,04 \text{ o/o}.$$

K_B = constante de dissociation électrolytique de la base.

γ = coefficient d'ionisation.

x = degré d'hydrolyse

Indanylméthylamine-chlorhydrate. — Ce sel offre également l'anomalie observée pour l'indanylamine-chlorhydrate et il donne à l'analyse les chiffres suivants :

Dosage de l'acide chlorhydrique.

I. Volumétrie : Subst. = 0,2645 g. ; NaOH N/10 = 13 cm³. 8

II. Gravimétrie : Subst. = 0,4237 g. ; AgCl = 0,3180 g.

C¹⁰H¹³N.HCl HCl o/o Calc. = 19,89 ; Trouvé : I = 19,05 ;

II = 19,07.

Pour les mesures physico-chimiques nous avons considéré le produit à une pureté de 96 o/o.

$$p_H = 3,86; K_b = 5,65 \times 10^{-8}; \gamma = 0,07 \text{ o/o}; x = 0,14 \text{ o/o}$$

Indanyldiméthylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2068 g. ; NaOH N/10 = 10 cm³ 6.

C¹¹H¹⁵N.HCl HCl o/o Calc. = 18,5 ; Trouvé = 18,7.

Poids moléc. de la base. Calculé = 161 ; Trouvé = 158.

$$p_H = 4,11; K_b = 1,7 \times 10^{-7}; \gamma = 0,13 \text{ o/o}; x = 0,07 \text{ o/o}.$$

Indanyléthylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,1961 g. ; NaOH N/10 = 9 cm³ 9.

C¹¹H¹⁵N.HCl HCl o/o Calc. = 18,48 ; Trouvé = 18,41.

Poids moléc. de la base. Calculé = 161 ; Trouvé = 161.

$$p_H = 4,2; K_b = 2,7 \times 10^{-7}; \gamma = 0,16 \text{ o/o}; x = 0,06 \text{ o/o}.$$

Indanyldiéthylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2221 g. ; NaOH N/10 = 9 cm³ 8.

C¹³H¹⁹N.HCl HCl o/o Calc. = 16,19 ; Trouvé = 16,14.

Poids moléc. de la base. Calculé = 189 ; Trouvé = 190.

$$p_H = 3,85; K_b = 5,2 \times 10^{-8}; \gamma = 0,07; x = 0,14 \text{ o/o}.$$

Diindanylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2205 g. ; NaOH N/10 = 7 cm³ 75.

C¹⁸H¹⁹N.HCl HCl 0/0 Calc. = 12,79 ; Trouvé = 12,8.

Poids moléc. de la base. Calculé = 249 ; Trouvé = 249.

Ce sel n'est que peu soluble dans l'eau à 15° et nous n'avons pas pu faire une solution M/10, comme dans les autres cas ; une molécule se trouve dissoute dans 74,5 litres. Toutes les données suivantes se rapportent à cette concentration.

$p_H = 4,15$; $K_b = 2,9 \times 10^{-8}$; $\gamma = 0,040/0$; $x = 0,520/0$.

Diindanylméthylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2660 g. ; NaOH N/10 = 8 cm³ 95.

C¹⁹H²¹N.HCl HCl 0/0 Calc. = 12,2 ; Trouvé = 12,3.

Poids moléc. de la base. Calculé = 263 ; Trouvé = 260.

$p_H = 2,81$; $K_b = 4,4 \times 10^{-10}$; $\gamma = 0,0020/0$; $x = 1,50/0$.

Indanylbenzylméthylamine-chlorhydrate.

Dosage — Subst. = 0,2637 g. ; NaOH N/10 = 9 cm³ 7.

C¹⁷H¹⁹N.HCl HCl 0/0 Calc. = 13,35 ; Trouvé = 13,4.

Poids moléc. de la base. Calculé = 237 ; Trouvé = 236.

$p_H = 3,92$; $K_b = 7,4 \times 10^{-8}$; $\gamma = 0,090/0$; $x = 0,120/0$.

Indanylphénylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,3160 g. ; NaOH 0,1 N = 12 cm³ 85.

C¹⁸H¹⁵N.HCl HCl 0/0 Calc. = 14,87 ; Trouvé = 14,86.

Poids moléc. de la base. Calculé = 209 ; Trouvé = 209.

$p_H = 1,48$; $K_b = 6,25 \times 10^{-12}$; $\gamma = 0,000250/0$; $x = 33,40/0$.

Indanylorthotolylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2683 g. ; NaOH 0,1 N = 10 cm³ 25.

C¹⁶H¹⁷N.HCl HCl 0/0 Calc. = 14,07 ; Trouvé = 13,95

Poids moléc. de la base. Calculé = 223 ; Trouvé = 225.

$p_H = 1,16$; $K_b = 6,7 \times 10^{-14}$; $\gamma = 0,000080/0$; $x = 69,30/0$.

Indanylmétatolylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2719 g. ; NaOH 0,1N = 10 cm³ 55.

C¹⁶H¹⁷N.HCl HCl 0/0 Calc. = 14,07 ; Trouvé = 14,13.

Poids moléc. de la base. Calculé = 223 ; Trouvé = 222.

$p_H = 1,77$; $K_b = 3,1 \times 10^{-12}$; $\gamma = 0,00050/0$; $x = 16,80/0$.

Indanylparatolylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2354 g. ; NaOH 0,1N = 9 cm³ 15.

C¹⁶H¹⁷N.HCl HCl 0/0 Calc. = 14,07 ; Trouvé = 14,2.

Poids moléc. de la base. Calculé = 223 ; Trouvé = 221

$p_H = 1,48$; $K_b = 6,3 \times 10^{-13}$; $\gamma = 0,000260/0$; $x = 33,30/0$.

Indanylxylylamine-chlorhydrate.

Dosage. — Subst. = 0,2798 g. ; NaOH 0,1N = 10 cm³ 25.

C¹⁷H¹⁹N.HCl HCl 0/0 Calc. = 13,35 ; Trouvé = 13,36.

Poids moléc. de la base. Calculé = 237 ; Trouvé = 237.

$p_H = 1,29$; $K_b = 2 \times 10^{-13}$; $\gamma = 0,00010/0$; $x = 50,70/0$.

Chlorhydratation de l'orthonitrophénylindanylamine. — Lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique sec, une solution étherée d'orthonitrophénylindanylamine, on n'obtient aucune cristallisation immédiate de chlorhydrate.

Mais si on chlorhydrate une solution benzénique anhydre, de la base, il se dépose immédiatement des cristaux jaunepâle de chlorhydrate, qui, contre toute attente ne sont pas le sel de la base indanique, mais celui d'orthonitraniline, comme le montre le dosage du chlore par la méthode Liebig :

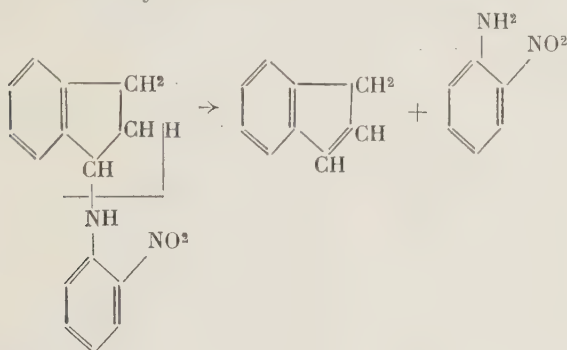
Subst. = 0,3722 g. ; AgCl = 0,3023 g.

C¹⁵H¹⁴O²N².HCl Cl 0/0 Calculé = 12,2.

C⁶H⁶O²N².HCl Cl 0/0 Calculé = 20,3. Trouvé = 20,1.

Ce résultat indique nettement, que nous sommes en présence de chlorhydrate d'orthonitraniline. Dans le cas présent, l'acide chlorhydrique coupe donc la molécule, en don-

nant naissance à de l'indène et à de l'orthonitraniline, qui tous deux se chlorhydratent.



Il résultait trop peu d'indène de la réaction, pour permettre de le caractériser par son point d'ébullition, mais il a une odeur bien spéciale, que ne possèdent pas ses produits de condensation ou de polymérisation.

Le chlorhydrate d'orthonitraniline, outre son dosage du chlore, a été caractérisé par le point de fusion de la base, qui en résulte. En effet, sa solution alcoolique s'hydrolyse très facilement, et laisse cristalliser de grandes aiguilles d'orthonitraniline, fondant à 69° - 70° ; mélangée avec de l'orthonitraniline du laboratoire, son point de fusion ne subit aucun abaissement.

De nos trois indanylphénylaminés nitrés, le dérivé orthonitré doit être, d'après la position de son groupe nitro, le terme le moins basique, ce qui pourrait expliquer également sa grande vulnérabilité envers les réactifs, l'acide chlorhydrique en particulier. Ses isomères méta- et paranitrés, comme nous le verrons dans la suite, qui sont, eux aussi, des bases extrêmement faibles, donnent cependant encore les chlorhydrates avec le même mode opératoire; celui du dérivé métanitré est encore stable, alors que celui du dérivé paranitré est très instable, et se dissocie déjà à l'humidité de l'air.

On a observé des faits analogues de scission de molécules organiques en leurs constituants, sous l'influence de réactifs ou de la chaleur, dans le cas des aldols. Francke, dans la préparation de l'acétaldol ⁽¹⁾, constate une dépolymérisation partielle pendant sa rectification au vide ; de même dans les distillations d'aldols propionique, isovalérique et isobutyrique il a observé ce même phénomène.

Rappelons aussi les nombreux cas observés par Grignard et ses collaborateurs : Reif, Abelman et Bjelouss ⁽²⁾.

M. Courtot ⁽³⁾ a préparé un certain nombre d'alcools, tels que le phénylbenzofulvanol, le diméthylbenzofulvanol, qui, à la rectification, se décomposent partiellement comme de véritables aldols, en régénérant leurs constituants, l'indène et l'aldéhyde benzoïque ou l'acétone.

Dans ce dernier cas, la molécule se trouve coupée à une liaison $C-\dot{C}$, tandis que dans le nôtre c'est une liaison $C-\dot{N}$, mais dans les deux cas c'est l'indène qui se trouve régénéré.

Indanylmétanitrophénylamine-chlorhydrate. — La métanitrophénylindanylamine, en solution benzénique anhydre, chlorhydratée par l'acide chlorhydrique sec, laisse déposer, après une demi-heure environ, des cristaux gris de chlorhydrate.

Au fur et à mesure que ce dernier cristallise, la solution brune se décolore. Le sel essoré rapidement et lavé au benzène anhydre, est gris clair, et il ne change pas de couleur au contact de l'air, c'est dire qu'il ne se dissocie pas, contrairement à son isomère para.

Dosage. — Subst. = 0,3186 g.; NaOH 0,1N = 10 cm³ 95.

$C^{15}H^{14}O_2N^2.HCl$ HCl 0/0 Calc. = 12,56; Trouvé = 12,55.

Poids molécul. de la base. Calculé = 254; Trouvé = 254.

$\rho_H = 1,01$; $K_b = 3,5 \times 10^{-15}$; $\gamma = 0,000018$ 0/0; $\alpha = 96,9$ 0/0.

⁽¹⁾ FRANCKE, *M. f. Ch.* (1906), 27, 909.

⁽²⁾ *Thèse de Doctorat*, Nancy, REIF, 1906; ABELMANN, 1909; BJELOUSS, 1913.

⁽³⁾ COURTOT, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1915, pp. 47-56-68.

Signalons, en passant, que la chlorhydratation de cette base de couleur orangée, montre une fois de plus que la salification diminue le pouvoir auxochromique du groupe aminogène.

Indanylparanitrophénylamine-chlorhydrate. — La solution benzénique anhydre de la base, chlorhydratée par l'acide chlorhydrique sec, donne immédiatement un dépôt de cristaux blancs de chlorhydrate, dont la quantité croît au fur et à mesure que l'acide sature la solution. Il est très instable, et le contact avec l'humidité de l'air suffit pour le dissocier en grande partie. Si on l'essore sans précaution, on n'obtient qu'un sel dissocié jaune. Pour avoir un sel blanc, on l'essore rapidement, et on le lave de même avec un peu de benzène anhydre; encore tout imprégné de solvant on le met sous vide sulfurique pour le sécher. De cette façon on obtient un sel blanc, mais dès qu'on ouvre le siccateur à vide, après l'avoir rempli d'air sec, le chlorhydrate se dissocie en partie en se colorant en jaune.

Le produit le plus pur, que nous ayons obtenu ainsi, titrait 12 o/o d'acide chlorhydrique au lieu de 12,56 o/o, la pureté des chlorhydrates provenant de différentes opérations effectuées, variait de 11-12 o/o.

Dosage. — Subst. = 0,3566 g.; NaOH 0,1N = 11 cm³ 75.
 $C^{15}H^{14}O_2N^2.HCl$ HCl o/o Calc. = 12,56 Trouvé = 12,0.

L'échantillon de chlorhydrate, qui nous a servi à faire la mesure électrolytique, titrait 11,6 o/o HCl, ce qui répond à une pureté de 92,4 o/o. L'impureté, qui l'accompagne, est de la base libre, qui n'influe nullement sur la mesure, puisqu'elle est insoluble dans l'eau. Nous avons fait une solution M/10 en tenant compte de la pureté mentionnée.

$p_H = 1,003$; $K_b = 7,4 \times 10^{-16}$; $\gamma = 0,0000086$ o/o; $x = 99,4$ o/o.

Nous pouvons faire la même remarque, quant à l'influence de la salification sur le caractère auxochromique du groupe aminogène, que celle faite dans le cas du dérivé métanitro.

Indanyl- α -naphtylamine-chlorhydrate. — Nous avons indiqué la préparation de ce sel, page 64. de même que son dosage d'azote; il semble se dissocier facilement, et perdre une partie de son acide chlorhydrique pendant son essorage et séchage.

L'échantillon employé à la mesure électrolytique titrait 11,33 o/o d'acide chlorhydrique, au lieu de 12,35 o/o, ce qui répond à une pureté de 91,8 o/o. Ici encore l'amine libre ne gênera pas la mesure; elle est insoluble dans l'eau.

$p_H = 1,39$; $K_b = 3,7 \times 10^{-13}$; $\gamma = 0,0002$ o/o; $x = 40,9$ o/o.

Indanyl- β -naphtylamine-chlorhydrate. — Il précipite facilement de la solution étherée de la base.

Dosage. — Subst. = 0,1623 g.; NaOH 0,1N = 3 cm³ 91.

C²⁸H²⁵N.HCl HCl o/o Calc. = 8,87 Trouvé = 8,9.

Poids moléc. de la base. Calculé = 375; Trouvé = 374.

N'ayant que très peu de sel à notre disposition nous avons fait la mesure électrolytique avec une solution $\frac{M}{27.375}$ et les données suivantes s'entendent pour cette concentration.

$p_H = 1,46$; $K_b = 1,8 \times 10^{-14}$; $\gamma = 0,00007$ o/o; $x = 94,45$ o/o.

ÉTUDE ÉLECTROMÉTRIQUE DES BASES INDANIQUES

Chapitre en collaboration avec M. Bourgeaud.

Les principaux travaux, effectués sur cette question, sont dus à Ostwald (¹) et ses élèves, Walker (²) et Bredig (³). Ces travaux ont mis en relief, l'influence du radical sur la constante d'affinité, et, pour un radical donné, l'influence de la distance de ce radical à l'endroit de la molécule, où se fait la

(¹) *Journ. prakt. Chem.* (1885), 31, 433; *Z. f. phys. Chem.* (1889), 3, 170 et 418.

(²) *Z. f. phys. Chem.* (1889), 4, 319.

(³) *Z. f. phys. Chem.* (1894), 13, 289.

dissociation électrolytique : plus voisine est la substitution, plus grande est son influence. Les radicaux se diviseraient alors en deux groupes : les radicaux négativants et les radicaux positivants ; les premiers étant ceux qui augmentent la dissociation électrolytique, et par conséquent la constante des électrolytes, dans le radical négatif desquels ils sont substitués, les seconds étant ceux agissant en sens contraire.

Ces règles ne sont pas absolues ; par exemple CH_3 étant un radical positivant, la triméthylamine devrait avoir une constante d'affinité plus grande que la diméthylamine ; il n'en est rien. Cependant, la diméthylamine a une constante d'affinité plus grande que la monométhylamine et que l'ammoniaque.

La connaissance des constantes d'affinité est extrêmement importante, au point de vue stéréochimique. De nombreuses mesures ont été faites sur les acides organiques, tandis que nous ne possédons que quelques données sur les bases organiques, les expérimentateurs dans ce dernier cas ayant eu à surmonter de grandes difficultés de préparation et de mesure ⁽¹⁾.

Les mesures, qui ont été faites, ont porté sur l'indanylamine et ses dérivés précédemment décrits. Elles sont dues à M. Bourgeaud ⁽²⁾ à qui nous sommes heureux d'adresser ici nos vifs remerciements. Il était nécessaire, pour classer ces mesures par rapport aux amines correspondantes dérivant de l'aniline et de la benzylamine d'effectuer des mesures dans ces deux séries de bases.

Les techniques physico-chimiques qui permettent d'atteindre les constantes d'affinité sont assez nombreuses ; nous nous sommes arrêtés à la détermination du degré d'hydrolyse des chlorhydrates de ces bases, toutes plus faibles que l'ammoniaque.

⁽¹⁾ WALKER, *loc cit.*

⁽²⁾ BOURGEAUD et DONDELINGER, *C. R.* (1924), 179, 1159

Pour un chlorhydrate MCl , la réaction de l'hydrolyse est la suivante :



La base étant plus faible que l'acide chlorhydrique, toutes nos solutions de chlorhydrates sont acides. On peut déterminer quantitativement le degré d'hydrolyse x , c'est-à-dire, la fraction de molécule transformée en acide et en base, si l'on connaît la concentration en ions H^+ , de la solution. La théorie classique indique que l'on a, dans le cas où l'on dissout une molécule de chlorhydrate dans V litres, pour une hydrolyse négligeable (inférieure à 1 o/o) et à la température de 25° :

$$p_{\text{H}} = 6,99 - \frac{1}{2} p_{\text{MOH}} - \frac{1}{2} \log. \frac{1}{V}$$

d'où :

$$p_{\text{MOH}} = 2 \left[6,99 - p_{\text{H}} - \frac{1}{2} \log \frac{1}{2} \right]$$

avec :

$$p_{\text{MOH}} = \log \frac{1}{K_b}.$$

Dans le cas où l'hydrolyse est supérieure à 1 o/o, on a les formules :

$$x \text{ o/o} = 100. \frac{C_{\text{H}}}{C} = 100. \frac{C_{\text{H}} V}{C} \quad C = \frac{1}{V}$$

et :

$$K_b = \frac{1 - x}{x^2} K_e V.$$

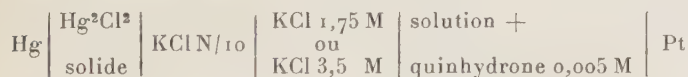
En définitive, pour déterminer K_b (constante d'affinité de la base) il suffit de déterminer V (ou la concentration) et C_{H} ou p_{H} .

La concentration des solutions de chlorhydrates fut obtenue par pesée de la substance pure et sèche, celle-ci étant dissoute avec de l'eau de conductibilité (conductivité

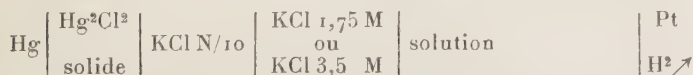
$= 1,2 \times 10^{-7}$ mho-centimètre) dans des vases en pyrex, à la température de 15° . Nous nous sommes assurés de la pureté de nos chlorhydrates, en les dosant par NaOH M/10 en présence de phénolphthalcine, et en solution alcoolique, d'après le procédé de Menschutkin précédemment décrit.

Dans la plupart des cas, les solutions réalisées sont M/10 ; dans les autres cas qui correspondent à des corps très hygroscopiques ou à des corps dont nous ne possédions que de petites quantités, nous avons opéré avec des concentrations plus faibles.

Les p_H ont été déterminés par voie électrométrique, en employant, soit l'électrode à quinhydrone 0,005 M, soit l'électrode à hydrogène. Toutes les mesures de forces électromotrices ont été faites par rapport à l'électrode au calomel N/10, et nous avons appliqué l'extrapolation de Bjerrum ⁽¹⁾, lorsqu'elle n'atteignait pas 2 millivolts. Les piles réalisées étaient les suivantes :



ou bien :



Nous avons employé le plus souvent l'électrode à quinhydrone, après nous être assurés que la quinhydrone ne réagissait pas sur les solutions préparées. Lorsqu'il n'en était pas ainsi nous lui avons substitué l'électrode à hydrogène.

L'ensemble de la pile était plongé dans un thermostat à liquide maintenu à $25^{\circ} \pm 0^{\circ}05$, la température étant repérée par un thermomètre étalon. Les électrodes habituelles à hydrogène ne se prêtent pas à la manipulation dans un thermostat à liquide ; nous avons utilisé le modèle schématisé ci-dessous. Cet appareil est extrêmement robuste, facilement

(1) *Z. f. Elektr.*, (1911), 17, 389.

lavable et tel que les contacts hétérogènes, correspondant aux différences de potentiel, soient tous plongés dans le liquide du thermostat. L'électrode est constituée par un cylindre creux en platine, platiné dans les conditions habituelles, et placé de telle sorte, que le dégagement d'hydrogène gazeux se fasse en partie par son axe.

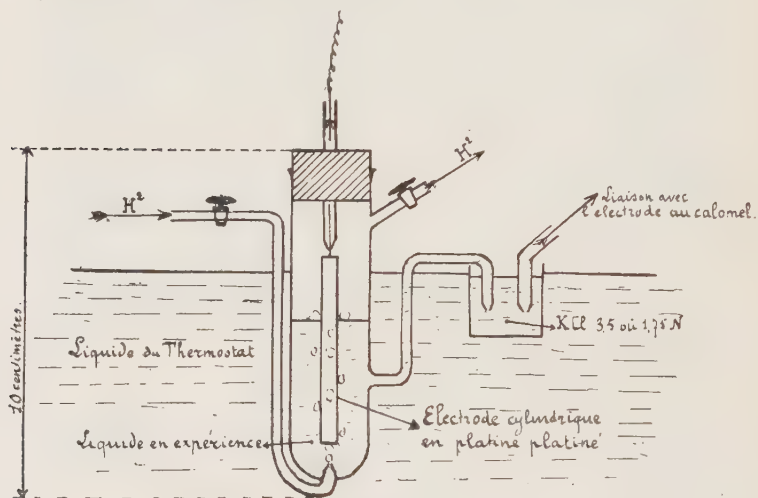


Fig. 2.

La force électromotrice de la pile était déterminée par la méthode d'opposition de Poggendorff, en employant comme instrument de zéro, un galvanomètre à cadre mobile Chauvin et Arnoux, comme source de courant continu, un accumulateur de 1500 ampères-heure afin d'avoir une grande constance dans la force électromotrice, et comme force électromotrice de comparaison une pile Weston étalonée sur une pile Weston-Standard américaine.

Dans le cas de l'électrode à quinhydrone, le p_H est calculé par la formule connue, correspondant à une électrode au calomel N/10 :

$$p_H = \frac{0,3612 - e}{0,05913}$$

e étant la force électromotrice de la pile réalisée. Dans le cas de l'électrode à hydrogène, nous avons fait la correction de pression, celle-ci étant elle-même corrigée, et nous avons appliqué la formule :

$$p_H = \frac{e \text{ corrigé} - 0,3376}{0,05913}.$$

Les p_H ; que nous indiquons sont exacts certainement à la deuxième décimale près. Les autres sources d'erreurs ont été réduites, autant qu'il était compatible avec les moyens dont nous disposions, et nous pouvons assurer les constantes d'affinité à 10 0/0 près, erreur relative assez grande, mais portant sur des nombres très petits, s'étageant entre 10^{-7} et 10^{-15} .

Première série d'expériences.

Dans cette série nous avons étudié l'indanylamine, l'aniline, la benzylamine, leurs dérivés mono- et diméthyliques, mono- et diéthyliques. Les résultats sont consignés dans le tableau I ; ils se rapportent à 15 amines, parmi lesquelles seules l'aniline, la benzylamine, la diméthylbenzylamine et la diéthylbenzylamine avaient déjà été étudiées par des auteurs, dont les noms sont indiqués dans la dernière colonne.

Il résulte de ce tableau, que dans la série de l'aniline, le radical méthyle diminue toujours la constante, alors que le radical éthyl l'augmente. Ce fait est à rapprocher des valeurs des constantes d'affinité de l'éthylamine et de la méthylamine, l'éthylamine étant plus forte que la méthylamine, et la diéthylamine étant également plus forte que la diméthylamine.

Dans la série de l'indanylamine, les radicaux méthyle et éthyle diminuent toujours la constante, mais à l'inverse de la série précédente : la monométhylindanylamine est plus faible que la diméthyl —, et la diéthylindanylamine est plus faible que la monoéthylindanylamine.

Dans la série de la benzylamine, mêmes résultats dans le

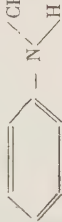
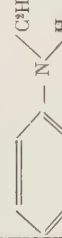
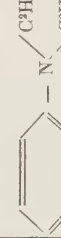
cas des mono- et diméthylbenzylamines, que dans le groupe de l'indanylamine.

Si nous comparons maintenant les trois amines tête de série, nous voyons, que l'aniline a une constante d'affinité plus faible que l'indanylamine, celle-ci étant à son tour plus faible que la benzylamine. Il est très probable que dans ces constantes, les structures purement aromatique (aniline), hydroaromatique (indanylamine) et arylaliphatique (benzylamine) des bases en question, exercent leur action spécifique.

Les résultats exprimés plus haut, relativement à la substitution d'un ou deux radicaux méthyle et d'un ou deux radicaux éthyle, ne sont pas conformes à la théorie d'Ostwald, CH^3 et C^2H^5 pouvant suivant le cas être considérés comme radicaux positivants ou négativants, mais on ne peut rien conclure de général de ce fait comme l'a déjà indiqué Bredig ⁽¹⁾ à cause du double caractère bien connu, tantôt positif, tantôt négatif du groupe méthyle. Cependant, si nous considérons le rôle de la substitution d'un seul CH^3 , à un H, dans les trois séries, nous voyons que les bases ainsi réalisées, tout en étant toujours plus faibles que l'amine primaire correspondante, sont d'autant plus faibles, que l'on va de la benzylamine à l'aniline.

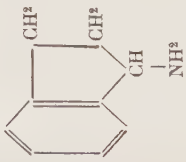
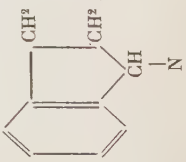
⁽¹⁾ *Zeitschr. f. physik. Chem.*, (1894), 13, 304.

TABLEAU I

Chlorhydrate de :	Concentration moléculaire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	P_H	C_H	Degré d'hydrolyse %	Constante d'affinité K_b	Auteurs
	—	—	—	—	—	—	$4,6 \times 10^{-10}$	Lundén ⁽¹⁾
	0,055	à hydrogène	0 v. 5027	2,78	0,0016	2,96	$2,1 \times 10^{-10}$	
	0,065	»	0 v. 4900	2,57	0,00365	4,08	$9,3 \times 10^{-11}$	
	0,0517	»	0 v. 5124	2,95	0,00110	2,13	$1,05 \times 10^{-9}$	
	0,083	quinhydrone	0 v. 1398	3,74	0,00018	0,21	$3,7 \times 10^{-8}$	

⁽¹⁾ *Zeitschr. f. phys. Chem.* (1906) 54. 532.

TABLEAU I (suite).

Chlorhydrate de :	Concen- tration molécu- laire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	p_H	C_H	Degré d'hy- dro- lyse $x_{0,0}$	Constante d'affinité K_b	Auteurs
CH ² Indanylamine 	0,1	quinhydrone	0 v. 1028	4,37	0,000043	0,04	$5,75 \times 10^{-7}$	
CH ² Méthylindanylamine . . . 	0,1	»	0 v. 1326	3,86	0,00013	0,14	$5,65 \times 10^{-8}$	

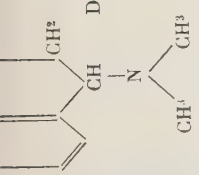
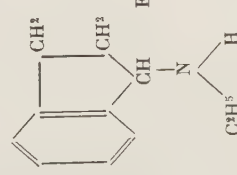
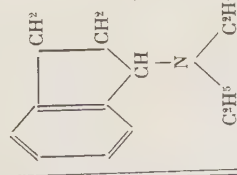
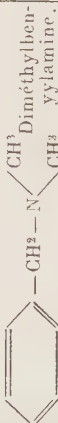
 Diméthylindanylamine.	0,1	»	0 v. 1179	4,11	0,000077	0,07	1,7	$\times 10^{-7}$
 Ethylindanylamine. . .	0,1	»	0 v. 1126	4,20	0,0000625	0,06	2,7	$\times 10^{-7}$
 Diéthylindanylamine . .	0,1	»	0 v. 1336	3,85	0,00014	0,14	5,2	$\times 10^{-8}$

TABLEAU I (*fin*).

Chlorhydrate de :	Concen- tration molécu- laire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	p_H	C_H	Degré d'hy- dro- lyse α o/o	Constante d'affinité K_b	Auteurs
	—	—	—	—	—	—	$2,4 \times 10^{-8}$	Bredig (1)
	0,0549	hydrogène	0 v. 5784	4,07	0,000085	0,15	$7,45 \times 10^{-8}$	
	—	—	—	—	—	—	$1,05 \times 10^{-8}$	Goldschmitt et Salcher (2)
	0,0665	quinhydrone	0 v. 1288	3,93	0,0001175	0,176	$5,04 \times 10^{-8}$	
	—	—	—	—	—	—	$3,6 \times 10^{-8}$	Goldschmitt et Salcher (2)

(1) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, (1894) 13, 191.
 (2) » » (1899) 29, 89.

Deuxième série d'expériences.

Cette série a pour but, de mettre en évidence l'influence de la substitution du radical indanyl, à un atome d'hydrogène, dans les amines suivantes : aniline, ortho-, méta- et paratoluidine ; méta- et paranitraniline, xyloidine, méthylbenzylamine, α -naphthylamine, indanylamine, méthylindanylamine et β -naphthylindanylamine.

Nous consignons dans le tableau II, les résultats relatifs aux dérivés indanyliques, et dans le tableau III, les résultats correspondants aux amines non substituées par rapport au radical indanyl, et qui ne se trouvent pas dans le tableau I.

TABLEAU II

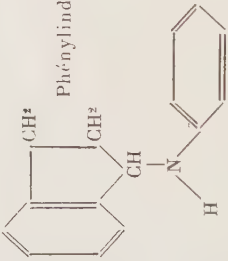
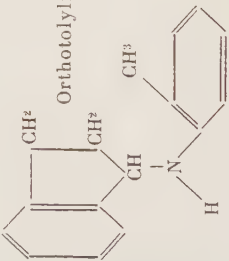
Chlorhydrate de :	Concen- tration molécu- laire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	P_H	C_H	Degré d'hy- dro- lyse x o/o	Constante d'affinité K_b
 Phénylindanylamine	0,1	quinhydrone	0 v. 2379	1,48	0,0334	33,4	$6,25 \times 10^{-13}$
 Orthotolylindanylamine	0,1	»	0 v. 2927	1,16	0,0693	69,3	$6,7 \times 10^{-14}$

TABLEAU II (suite).

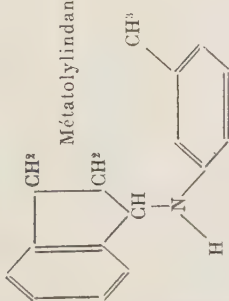
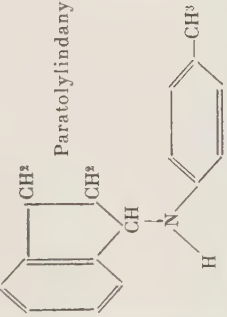
Chlorhydrate de :	Concen- tration molécu- laire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	p_H	C_H	Degré d'hy- dro- lyse x 0/0	Constante d'affinité K_b
 Méta-tolylindanylamine.	0,1	quinhydrone	0 v. 2561	1,775	0,0168	16,8	$3,1 \times 10^{-12}$
 Para-tolylindanylamine.	0,1	»	0 v. 2738	1,48	0,0333	33,3	$6,3 \times 10^{-13}$

TABLEAU II (suite).

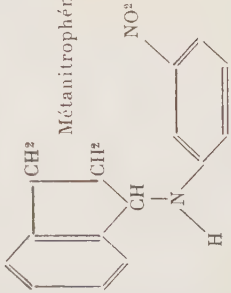
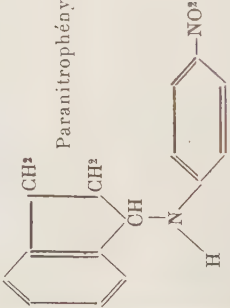
Chlorhydrate de :	Concen- tration molécu- laire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	P_H	C_H	Degré d'hy- dro- lyse α o/o	Constante d'affinité K_b
 Métanitrophénylindanylamine . . .	0,1	quinhydrone	0 v. 3012	1,014	0,0969	96,9	$3,5 \times 10^{-15}$
 Paranitrophénylindanylamine . . .	0,1	»	0 v. 3019	1,003	0,0994	99,4	$7,4 \times 10^{-16}$

TABLEAU II (suite).

Chlorhydrate de :	Concentration moléculaire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	p_H	C_H	Degré d'hydrolyse %	Constante d'affinité K_b
 <chem>CCN(CC)(Cc1ccc(C)cc1)C2=Cc3ccccc3C2</chem> CH ² N-éthylindanylamine.	0,1	quinhydrone	0 v. 2846	1,295	0,0507	50,7	2×10^{-13}
 <chem>CCN(CC)(Cc1ccc(C)cc1)C2=C(C3=CC=CC=C3)C2=C4C=CC=CC=C4</chem> CH ² Méthylbenzylindanylamine	0,1	»	0 v. 1290	3,925	0,00012	0,12	$7,4 \times 10^{-8}$

TABLEAU II (*fin*).

Chlorhydrate de :	Concen- tration molécu- laire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	P_H	C_H	Degré d'hy- dro- lyse α o/o	Constante d'affinité K_b
 Diindanylamine. . .	0,0134	quinhydrone	0 v. 1155	4,155	0,00007	0,52	$2,9 \times 10^{-8}$
 Méthyl-diindanylamine.	0,1	»	0 v. 1948	2,81	0,00015	1,5	$4,4 \times 10^{-10}$

	α-Naphthylindanylamine . . . ; . .	0,1	»	0 v. 2791 1,39	0,0409	40,9	$3,7 \times 10^{-13}$
	β-Naphthylindanylamine . . . ; . .	0,0365	»	0 v. 2747 1,46	0,0345	94,45	$1,8 \times 10^{-14}$

TABLEAU III

Chlorhydrate de :	Concen- tration molécu- laire	Electrode employée	F. e. m. de la pile	p_H	C_H	x o/o	K_b	K_b indiqué par Bredig
 <chem>Cc1cccc(N)c1</chem> CH ³ Xylidine.	0,1	à hydrogène	0 v. 5073	2,87	0,00135	1,35	$5,65 \times 10^{-10}$	—
 <chem>Cc1ccccc1N</chem> CH ³ o.-toluidine.	0,1	»	0 v. 4993	2,74	0,00182	1,82	$3,1 \times 10^{-10}$	$3,3 \times 10^{-10}$
 <chem>Cc1cccc(N)c1</chem> m.-toluidine.	0,1	»	0 v. 5100	2,915	0,00122	1,22	7×10^{-10}	6×10^{-10}
 <chem>Cc1ccc(N)cc1</chem> p.-toluidine.	0,1	»	0 v. 5043	2,82	0,00152	1,52	$4,5 \times 10^{-10}$	2×10^{-9}

TABLEAU III (*fin*).·

	K_b	Références
Métanitriline. .	4×10^{-12}	LÖWENHERZ, <i>Zeitschr. f. physik. Chem.</i> (1898). 25, 385.
Paranitriline. .	1×10^{-12}	»
α -Naphtylamine. .	$9,9 \times 10^{-11}$	FARMER et WARTH, <i>Journ. Chem. Soc.</i> (1904). 85, 1713.
β -Naphtylamine .	$2,0 \times 10^{-10}$	»

Dans ce tableau, nous n'avons pas fait l'extrapolation de Bjerrum, pour la métanitrophénylindanylamine (4 millivolts), et la β -naphtyldiindanylamine (2,2 millivolts). Les forces électromotrices indiquées correspondent à la liaison avec KCl 3,5 M.

Bredig (*loc. cit.*) indique que l'orthotoluidine est plus faible que la méta-, et celle-ci que la para-, en accord avec la règle formulée au début. Nos expériences nous ayant montré que l'ortho-, la méta- et la paratolyindanylamine ne se classaient pas dans cet ordre, nous avons repris les déterminations relatives à l'ortho-, la méta- et la paratoluidine. Pour ces trois dernières amines, nous obtenons le même classement que pour les tolylindanylamine : l'ortho- est plus faible que la para-, qui à son tour est plus faible que la méta-. Ces résultats sont en désaccord avec la règle relative à la position du substituant, et conduisent à admettre, que la substitution en méta- est celle qui a le moins d'influence sur la constante d'affinité. De plus, ces résultats montrent, que la substitution du radical indanyl, dans une famille d'amines isomères, ne change pas le classement de ces amines ; cette dernière conclusion se vérifiant encore dans le cas des méta- et paranitriline, et des méta- et paranitrophénylindanylamine.

Ces faits confirment la remarque de Walker (*loc. cit.*) à savoir, que la substitution en para d'un CH_3 , n'exerce que très peu d'influence sur la constante d'affinité, comme on s'en rend compte, en comparant d'une part l'aniline ($K_b = 4,6 \times 10^{-10}$) et la paratoluidine ($K_b = 4,5 \times 10^{-10}$), et d'autre part la phénylindanylamine ($K_b = 6,25 \times 10^{-13}$) et la paratolyindanylamine ($K_b = 6,3 \times 10^{-13}$).

La comparaison des tableaux II et III, montre de la façon la plus nette, que la substitution du radical indanyl à un atome d'hydrogène dans toutes les amines étudiées, y compris l'indanylamine et la β -naphtylindanylamine, abaisse toujours la constante d'affinité. Le radical indanyl, comme le radical phényl, joue toujours le rôle d'un radical négatif.

Oxalates des bases indaniques.

Pour préparer ces sels, on dissout séparément des quantités équimoléculaires d'acide oxalique anhydre et de base dans de l'éther sec ; puis on verse la solution de la base, dans celle de l'acide, en agitant énergiquement pendant toute l'addition.

Dans le cas des indanylamines aliphatiques, l'oxalate précipite immédiatement, sous forme de poudre microcristalline blanche, qu'on essore et qu'on lave à l'éther anhydre. Seul l'oxalate de diéthylindanylamine a fait exception, en se déposant sous forme d'huile incolore, qui n'a pas cristallisé, même en l'amorçant par frottement et en la refroidissant énergiquement.

L'oxalate des indanylamines aromatiques, cristallise seulement progressivement, dès le mélange des deux solutions de base et d'acide. Avec la métatolyindanylamine, la xylylindanylamine, la méthyl- et l'éthylphénylindanylamine nous n'avons obtenu qu'un dépôt d'huile incolore ne cristallisant pas.

Les oxalâtes des trois amines aromatiques nitrées, ne semblent pas se former, puisqu'après évaporation du solvant se déposent des cristaux des trois bases mises en œuvre avec leur couleur et leurs constantes respectives, à côté d'acide oxalique inaltéré. Ceci s'explique facilement par leur très faible basicité, qui ne permet même pas au dérivé orthonitré de se combiner à l'acide chlorhydrique, qui est un acide fort, alors que ce dernier forme encore assez facilement le chlorhydrate, avec l'isomère méta- et plus difficilement avec le dérivé paranitré.

Tous les oxalates obtenus, étaient des oxalates acides, comme le montrera leur analyse. Un essai de préparation d'oxalate neutre, à partir d'une molécule d'acide oxalique, et de deux molécules de base, effectué avec la paratolyindanylamine, nous a donné uniquement de l'oxalate acide. On pourrait par suite, préparer les oxalates avec des quantités quelconques d'acide et de base, puisqu'un excès de l'un des constituants ne gêne pas.

Ils se dissolvent facilement dans l'eau, aussi bien ceux de série aliphatique, que ceux de série aromatique, et cela, sans dissociation apparente. Ces sels pourront donc être des intermédiaires commodes de purification des bases indaniques.

Leur analyse a été faite acidimétriquement avec NaOH 0,1 N, comme pour les chlorhydrates, le sel étant dissous dans de l'alcool à 95° ; la phénolphtaléine servait comme indicateur.

Revis et Kipping ⁽¹⁾ ont déjà décrit l'oxalate d'indanylamine.

Indanylméthylamine-oxalate.

Subst. = 0,1355 g. ; NaOH 0,1 N = 11 cm³ 5.

C¹⁰H¹³N, C²O⁴H² C²O⁴H² 0/0 Calc. = 37,98 ; Trouvé = 38,11.

(¹) REVIS et KIPPING, *Soc.*, 71, 250.

Indanyldiméthylamine-oxalate.

Subst. = 0,1297 g. ; NaOH 0,1 N = 10 cm³ 45.

C¹⁴H¹⁵N, C²O⁴H² C²O⁴H² 0/0 Calc. = 35,86 ; Trouvé = 36,29.

Indanyléthylamine-oxalate.

Subst. = 0,1390 g. ; NaOH 0,1 N = 11 cm³ 05.

C¹⁴H¹⁵N, C²O⁴H² C²O⁴H² 0/0 Calc. = 35,86 ; Trouvé = 35,69.

Indanylbenzylméthylamine-oxalate.

Subst. = 0,1207 g. ; NaOH 0,1 N = 7 cm³ 42.

C¹⁷H¹⁹N, C²O⁴H² C²O⁴H² 0/0 Calc. = 27,52 ; Trouvé = 27,66.

Indanylphénylamine-oxalate.

Subst. = 0,1790 g. ; NaOH 0,1 N = 11 cm³ 88.

C¹⁵H¹⁵N, C²O⁴H² C²O⁴H² 0/0 Calc. = 30,1 ; Trouvé = 29,85.

Indanylorthotolylamine-oxalate.

Subst. = 0,1595 g. ; NaOH 0,1 N = 10 cm³ 2.

C¹⁶H¹⁷N, C²O⁴H² C²O⁴H² 0/0 Calc. = 28,75 ; Trouvé = 28,79.

Indanylparatolylamine-oxalate.

Subst. = 0,2938 g. ; NaOH 0,1 N = 18 cm³ 75.

C¹⁶H¹⁷N, C²O⁴H² C²O⁴H² 0/0 Calc. = 28,75 ; Trouvé = 28,76.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE OPTIQUE DES BASES INDANIQUES

Nous avons fait l'étude optique des bases indaniques précédemment décrites.

A. — Réfraction moléculaire.

Pour la N-orthotolylindanylamine, qui est solide, la réfraction spécifique a été calculée en appliquant la règle des mélanges et la formule de Lorentz-Lorenz :

(I) $100 \mathfrak{N}$ solution $= p \mathfrak{N}$ substance $+ (100-p) \mathfrak{N}$ dissolvant
 $\mathfrak{N}$ désignant la réfraction spécifique de la solution, de la substance et du benzène, pris comme dissolvant.

p est le poids de substance contenu dans 100 g. de solution.

Nous avons :

$D_4^{25} = 0,89031$ pour la solution de N-orthotolylindanylamine.

$n_4^{25} = 1,50761$ pour la solution de N-orthotolylindanylamine.

Pour le benzène :

$$D_4^{25} = 0,87371 \quad \text{et} \quad n_D^{25} = 1,49797$$

d'où :

$$\mathfrak{N} \text{ solution} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0,33459$$

$$\mathfrak{N} \text{ dissolvant} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0,33547.$$

TABLEAU I

Nomenclature des bases	P. Eb.	D ₄ ¹⁵	n _D ¹⁵	M trouvée	M _E	M _B
Indanylamine	96° 97 / 8 mm.	1.0380	1.5619	41,55	41,38	41,51
N-Méthylindanylamine.	106-107/15 mm.	0.9981	1.5411	46,29	46,18	46,33
N-Diméthylindanylamine.	99 100/10 mm.	0.9803	1.5357	51,19	51,14	51,29
N-Ethylindanylamine	106-107/7 mm.	0.9846	1.5342	50,85	50,80	50,95
N-Diéthylindanylamine	131-132/19 mm.	0.9542	1.5218	60,39	60,37	60,53
N-Phénylindanylamine.	202-203/15 mm.	1.0910	1.6215	67,43	65,67	66,76
N-Orthotolylindanylamine	201/15 mm	solide		voir le texte		
N-Métatolylindanylamine.	210-211/16 mm.	1.0742	1.6122	72,18	70,29	71,38
N-Paratolylindanylamine.	203/15 mm.	solide		voir le texte		
N-Xylindanylamine	218/17 mm.	1.0600	1.6037	76,87	74,91	75,99
N-Méthyl-N-Phénylindanylamine }	191-192/11 mm.	1.0790	1.6165	72,27	70,63	72,15
N-Ethyl-N-Phénylindanylamine.	193-194/12 mm.	1.0647	1.6065	76,81	75,24	76,77
N-Méthyl-N-Benzylindanylamine.	197-198/17 mm.	1.0438	1.5775	75,29	75,24	75,40
N-Méthyl-N-Benzylaniline.	171/13 mm.	1.0475	1.6071	64,96	63,59	65,11
N-Ethyl-N-Benzylaniline	173/12 mm.	1.0330	1.5975	69,64	68,21	69,73

On tire de la formule (I) :

$$\mathfrak{R}_{\text{substance}} = 0,32641 \quad \text{puisque } p = 9,637$$

et la réfraction moléculaire est par suite :

$$\mathfrak{R}_T = 0,32641 \times 223 = 72,79.$$

De même pour la N-paratolyldanilamine, nous avons :

$$D_A^{25} = 0,89679 \text{ pour la solution et } n_D^{25} = 1,51165 \quad p = 13,6865.$$

d'où :

$$\mathfrak{R}_{\text{solution}} = 0,33437 \quad \text{et} \quad \mathfrak{R}_{\text{substance}} = 0,32745.$$

La réfraction moléculaire est, par suite :

$$M_T = 73,02.$$

Les pesées, dans tous les cas, sont ramenées au vide. Pour les liquides, l'indice de réfraction a été déterminé avec le réfractomètre d'Abbe. Pour les solutions des bases solides, le réfractomètre d'Abbe ne nous donnait pas de valeurs constantes par suite de l'évaporation du benzène ; nous avons dû employer le réfractomètre de Pulfrich et dans ces cas, les mesures ont été faites à 25°. Les réfractions moléculaires sont calculées en appliquant la formule en n^2 . M_T indique la R. M. trouvée ; M_E est la R. M. calculée avec les incréments d'Eisenlohr : 1,100 pour l'hydrogène, 2,418 pour le carbone 1,733 pour une double liaison et :

- 2,322 pour un azote d'amine primaire
- 2,502 pour un azote d'amine secondaire
- 2,840 pour un azote d'amine tertiaire

M_B est la R. M. calculée avec les mêmes incréments pour l'hydrogène, le carbone et la double liaison, mais avec les incréments suivants, de Brühl, pour l'azote :

- 2,446 pour un azote d'amine primaire aliphatique
- 2,649 pour un azote d'amine secondaire aliphatique
- 2,996 pour un azote d'amine tertiaire aliphatique
- 3,590 pour un azote d'amine secondaire arylique
- 4,363 pour un azote d'amine tertiaire arylique

Il ressort des données expérimentales du tableau I que le groupement α -indanyle agit, du point de vue réfractométri-

que, comme un substituant aliphatique, méthyle ou éthyle par exemple, ou alicyclique comme le benzyle c'est-à-dire qu'il ne crée aucune perturbation dans la R. M. des bases secondaires ou tertiaires lorsque les atomes d'hydrogène du groupe NH^2 de l'indanylamine sont substitués par des radicaux aliphatiques ou alicycliques ou par les deux à la fois. En effet : l'indanylamine, la méthylindanylamine, la diméthylindanylamine, l'éthylindanylamine, la diéthylindanylamine ainsi que la méthylbenzylindanylamine possèdent des R. M. sensiblement égales au R. M. calculées, d'une part avec l'incrément d'Eisenlohr, d'autre part avec l'incrément de Brühl, pour l'azote.

Lorsque l'azote de l' α -indanylamine est soudé directement à un noyau benzénique, nous devons considérer deux cas :

1° Celui des amines tertiaires telles que la méthylphénylindanylamine et l'éthylphénylindanylamine. En adoptant les incréments d'Eisenlohr, nous avons une exaltation de 1,64 et 1,58 unités de la R. M. expérimentale sur celle calculée M_E . Au contraire, en adoptant les incréments de Brühl, nous observons une bonne concordance entre l'expérience et la théorie M_B . Dans les anilines tertiaires, possédant un radical indanyle et un radical aliphatique, du point de vue réfractométrique, le radical indanyle se comporte comme un substituant aliphatique ou alicyclique. Nous voyons en effet que dans la méthylbenzylaniline et l'éthylbenzylaniline, le radical benzyle agit comme le radical indanyle : il ne donne lieu à aucune exaltation de la R. M. si on adopte l'incrément de Brühl pour l'atome d'azote d'une amine tertiaire dont l'N est soudé directement à un noyau benzénique.

2° Celui des amines secondaires telles que la phénylindanylamine, l'ortho-, la méta- et la paratolylindanylamine ainsi que la xylindanylamine. Pour trois de ces corps, la R. M., établie directement à partir des liquides, nous donne une exaltation de 0,67 à 0,88 sur la R. M. calculée avec l'incrément de Brühl pour l'azote d'amine secondaire arylique. Il y

a là un phénomène imprévu et intéressant à signaler puisque pour la méthylaniline et la méthylorthotoluidine, les R. M. trouvées sont sensiblement égales aux R. M. calculées avec l'incrément de Brühl. Nous nous proposons d'examiner ce que donne le radical benzyle dans les bases analogues : benzylaniline, ortho-, méta- et paratolyldanzylamines.

Pour les R. M. de l'ortho et de la paratolyldanzylamine, que nous avons déterminées en solution benzénique, nous trouvons une exaltation plus grande, de 1,41 et 1,64. Cette différence dans l'exaltation pouvait provenir soit de la position du groupe méthyle dans le noyau benzénique, soit du dissolvant. Pour résoudre cette question, nous avons pris la R. M. de la métatolyldanzylamine liquide, puis en solution benzénique, à 25°. Nous trouvons 72,31 pour le liquide et 73,10 en solution. Cette dernière valeur est identique, aux erreurs d'expérience près, aux R. M. de l'orthotolyldanzylamine et de la paratolyldanzylamine, en solution benzénique : 72,79 et 73,02. Il semble donc bien qu'il y ait une même exaltation pour la phényldanzylamine et ses dérivés méthylés dans le noyau benzénique quelle que soit la position du groupe méthyle dans la molécule. Nous ne vérifions pas, pour ces amines secondaires, l'observation de Ley et Pfeiffer ⁽¹⁾ qui ont constaté dans les diméthylanilines, substituées par un radical méthyle ou un atome de chlore, une influence dépressive sur la R. M. du substituant situé en ortho de l'azote. Des expériences sont en cours pour étudier l'influence de la position du groupe méthyle dans des bases tertiaires tout à fait analogues à celles de Ley et Pfeiffer les diindanzylanilines ortho-, méta- et paraméthylées.

Nous ne vérifions pas, dans les o. m. p. tolyldanzylamines, de différence entre les points d'ébullition aussi marquée que celle signalée par les auteurs allemands entre la paraméthyl diméthylaniline et l'orthométhyl diméthylaniline.

Cependant, il convient de signaler que, du point de vue

⁽¹⁾ LEY et PFEIFFER, *B.* (1921), t. LIV, p. 365.

chimique, l'orthotolyldanylamine se comporte d'une façon particulière. En effet, alors qu'à température ordinaire, toutes les bases secondaires que nous avons étudiées dégagent une molécule de méthane lorsqu'on les traite par l'iodure de méthylmagnésium, il faut, pour l'orthotolyldanylamine, élever la température à 120°-125° pour obtenir le dégagement gazeux qui est alors quantitatif.

B. — Spectres d'absorption.

Nous avons étudié les spectres d'absorption des amines précédentes et en outre ceux de la diindanylamine, de la méthyldiindanylamine, de la β -naphtyldiindanylamine, de la diphenyldanylamine, des ortho-, méta- et paranitrophényldanylamines. Cet examen a été effectué avec le nouvel appareil de la maison Jobin-Yvon. Nous sommes heureux de remercier ici ces dévoués et savants constructeurs qui ont mis entre les mains des chimistes un appareil bien étudié, très simple, par suite d'un prix abordable.

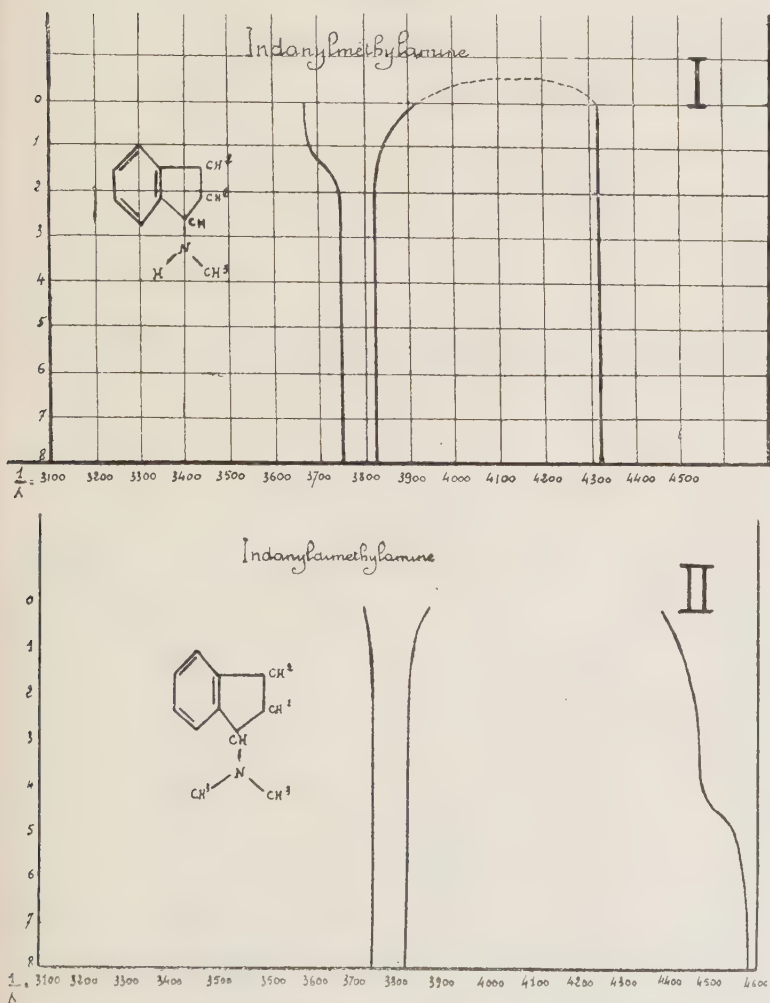
La cuve de quartz, dans laquelle est mise la solution, a une épaisseur de 6 mm. Nous partons d'une solution-mère $\frac{M}{500}$, que nous notons dilution 0 sur les graphiques, et nous la diluons progressivement à $\frac{M}{750}$ $\frac{M}{1125}$ $\frac{M}{1687,5}$ $\frac{M}{2531,5}$ $\frac{M}{3797}$ $\frac{M}{5695}$ $\frac{M}{8543}$ et $\frac{M}{12815}$ dilution 8.

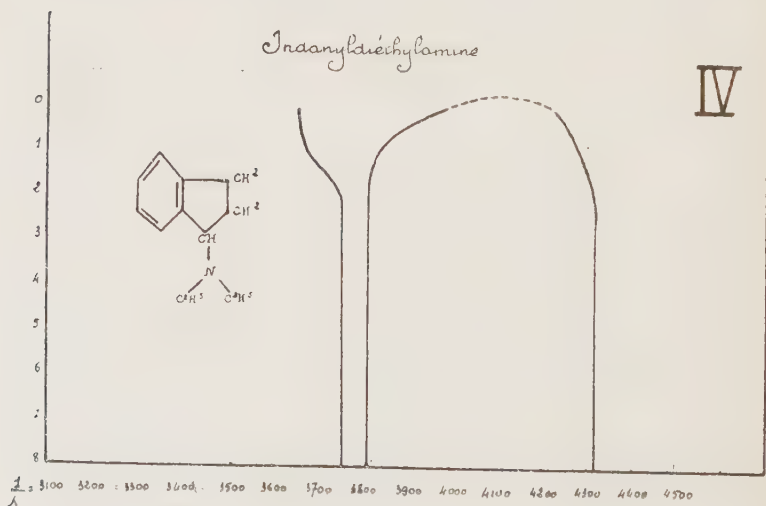
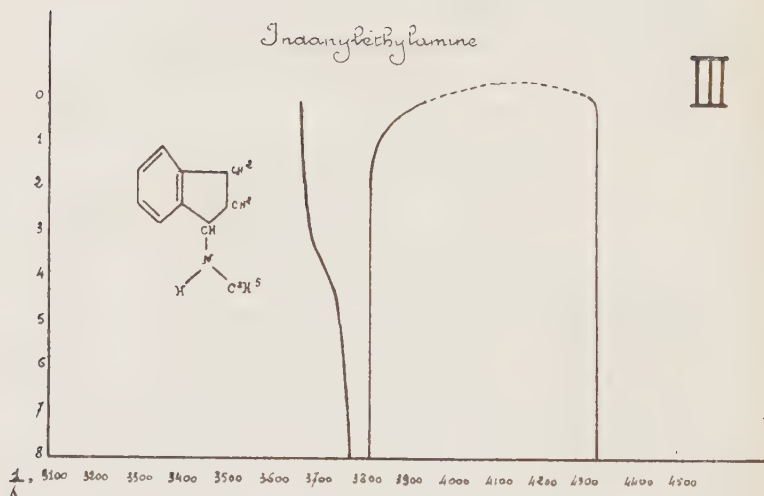
Dans l'établissement des courbes, nous portons en ordonnées les logarithmes des concentrations et en abscisses les valeurs $\frac{1}{\lambda}$ proportionnelles aux fréquences. Le spectre d'absorption de l'indanylamine elle-même n'a pas été étudié, à cause de la facilité extraordinaire avec laquelle cette base absorbe le gaz carbonique de l'air.

Dans cette étude nous avons admis la loi de Beer, bien que cette loi soit sujette à caution ; mais Ley (*loc. cit.*), pour des amines secondaires et tertiaires voisines des nôtres, obtient

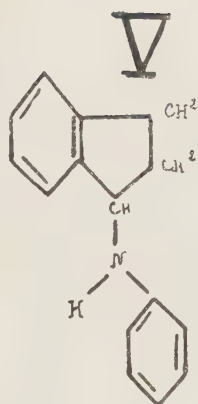
des courbes normalement raccordées avec des solutions $\frac{M}{100}$ sous 10 mm. et $\frac{M}{10}$ sous 1 mm. d'épaisseur. Il semble donc que, dans ce cas, la loi de Beer soit valable.

TABEAU II



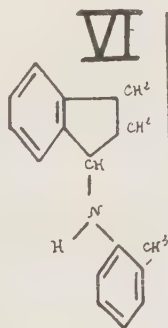


Indanylbénzylamine.

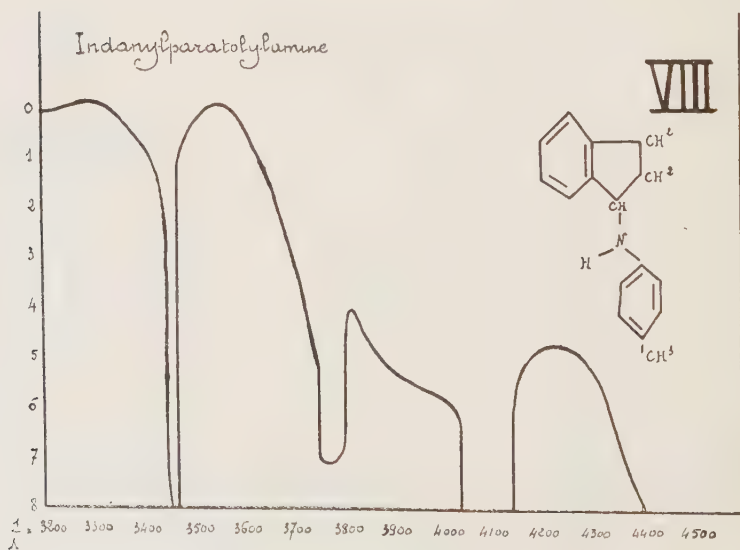
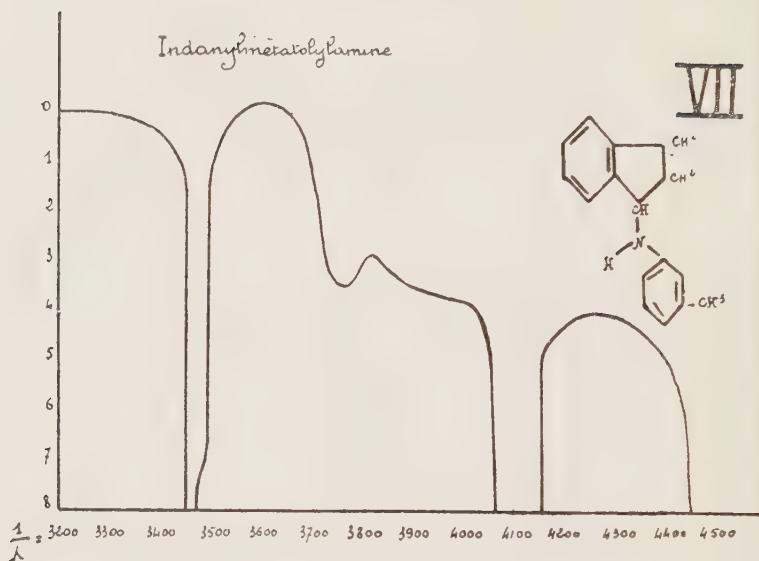


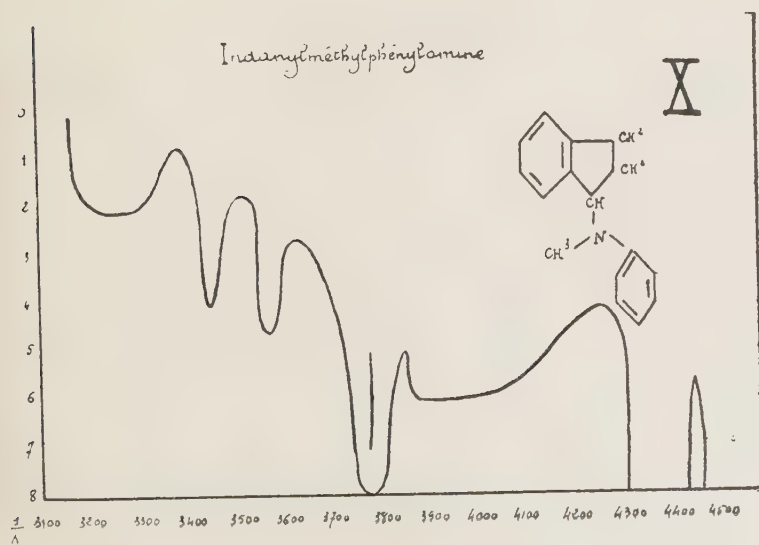
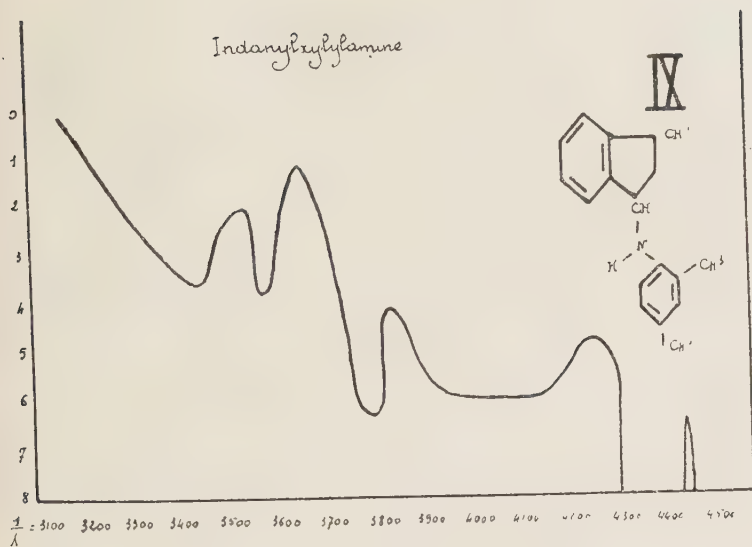
$\frac{1}{\lambda} = 3200 \quad 3300 \quad 3400 \quad 3500 \quad 3600 \quad 3700 \quad 3800 \quad 3900 \quad 4000 \quad 4100 \quad 4200$

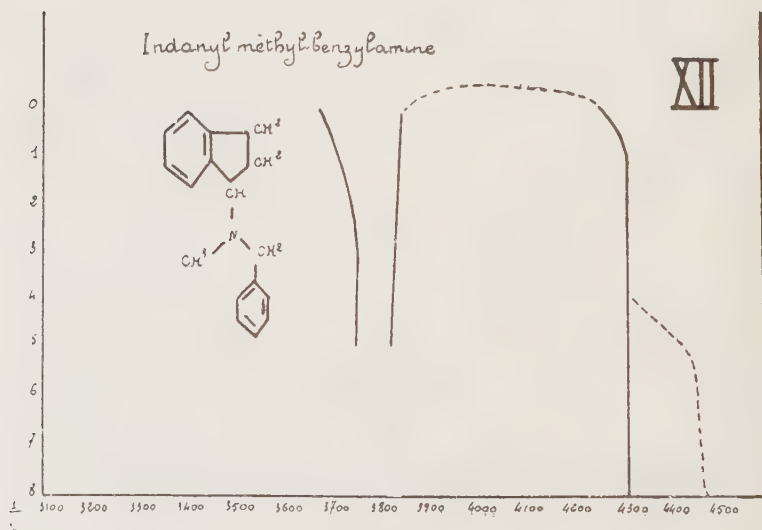
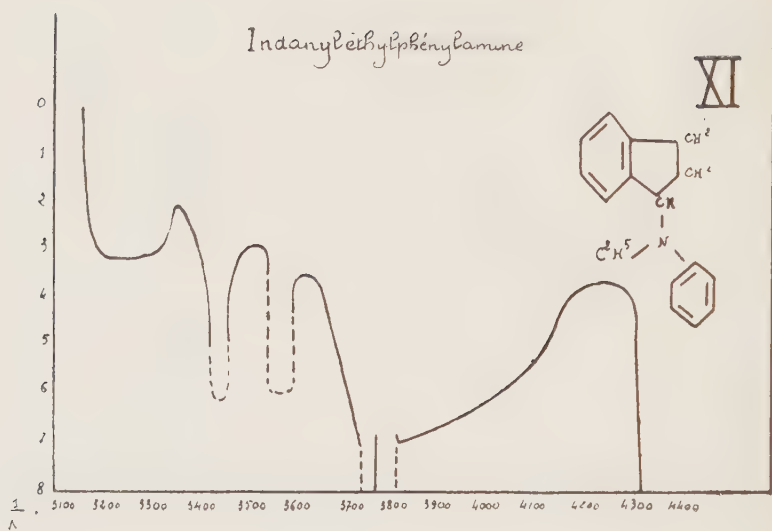
Indanylbortolylamine



$\frac{1}{\lambda} = 3200 \quad 3300 \quad 3400 \quad 3500 \quad 3600 \quad 3700 \quad 3800 \quad 3900 \quad 4000 \quad 4100 \quad 4200 \quad 4300 \quad 4400$

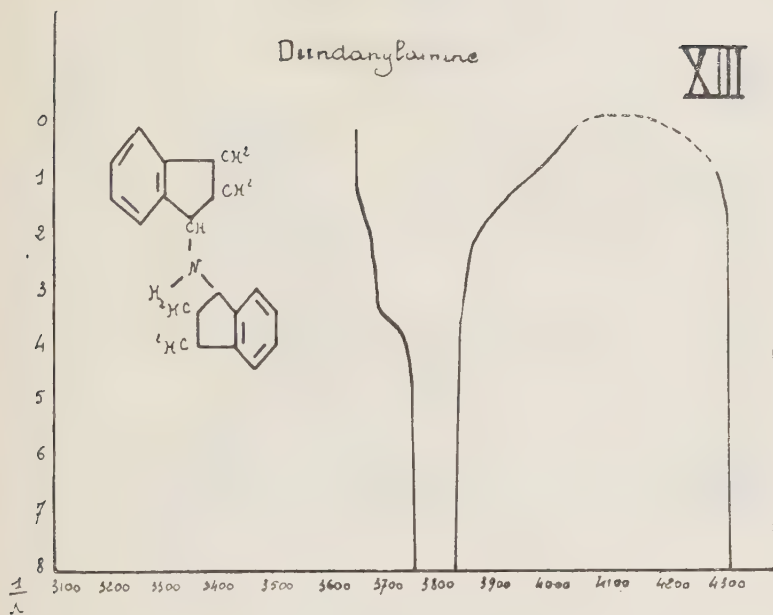






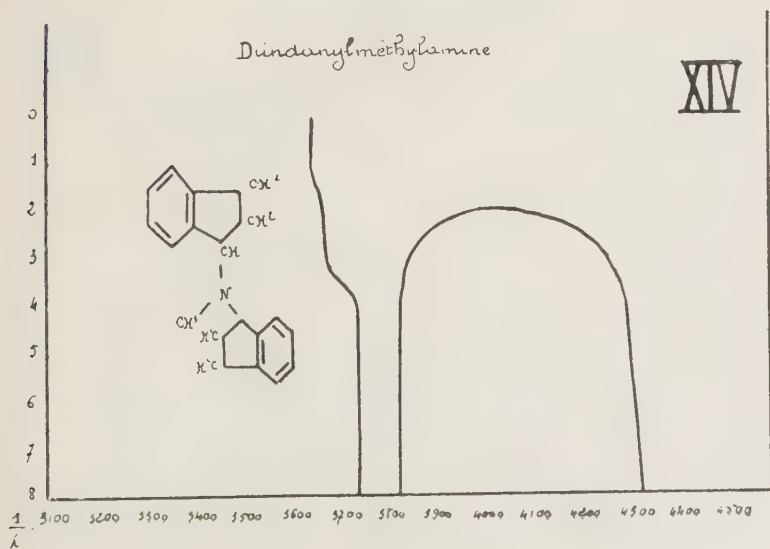
Dindanylamine

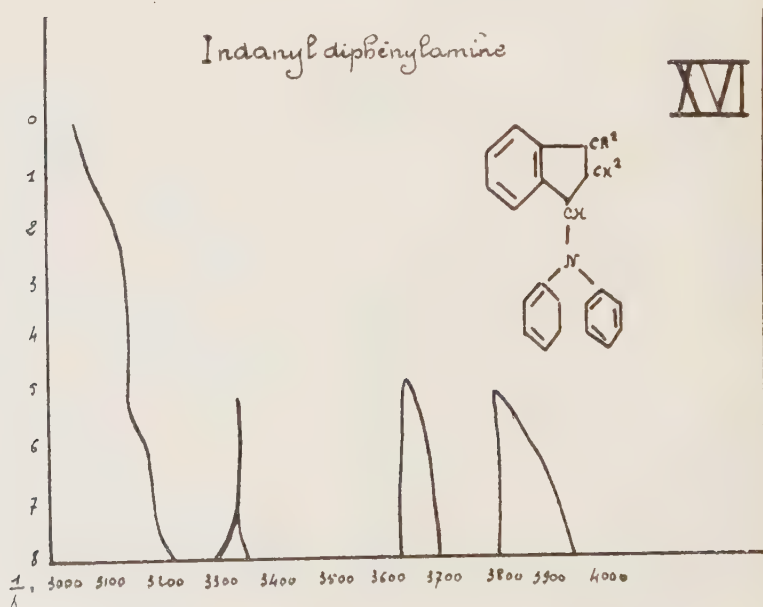
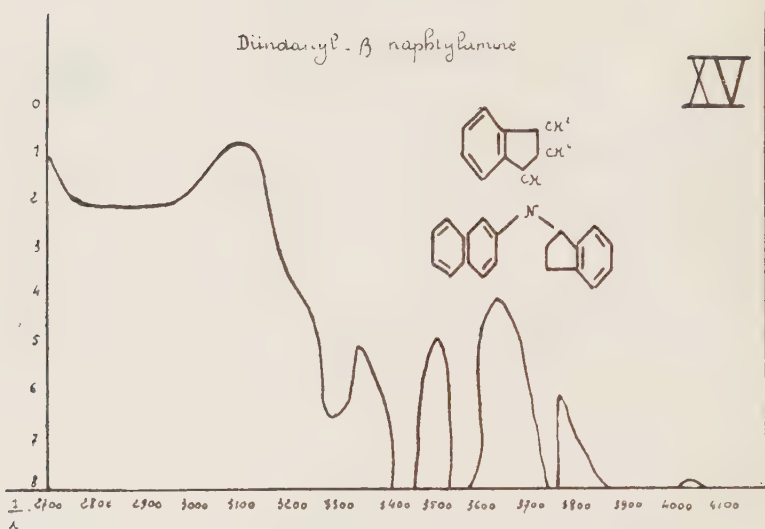
XIII

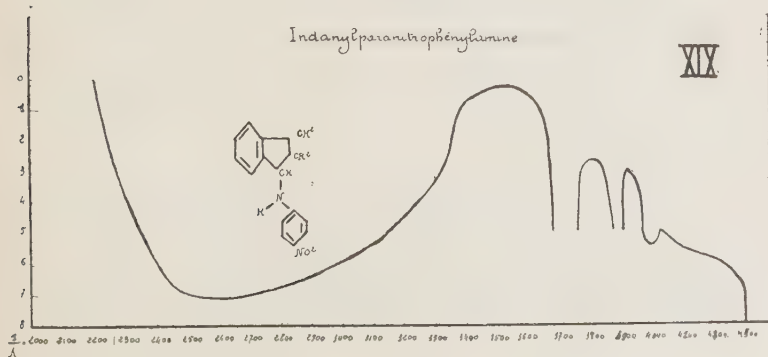
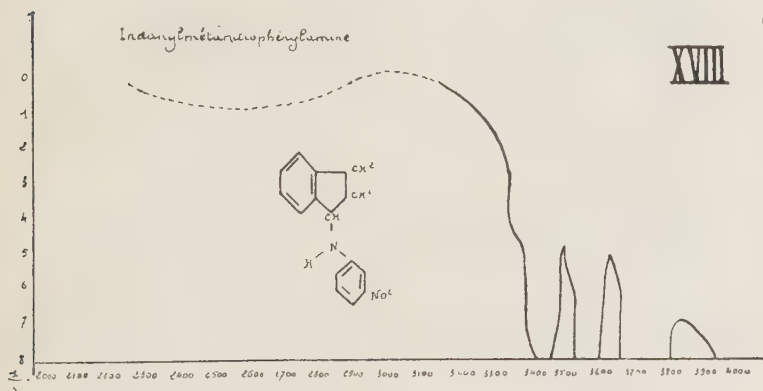
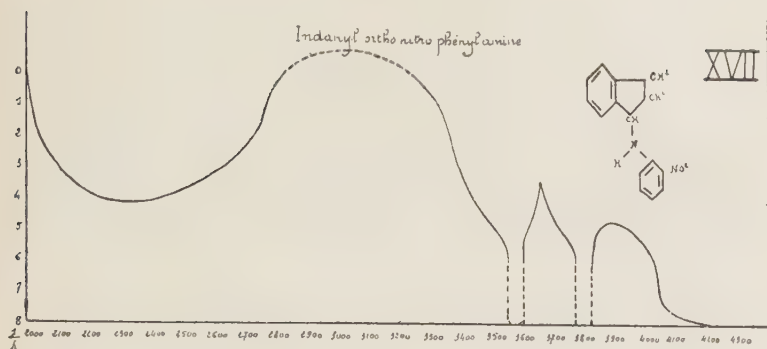


Dindanylméthylamine

XIV







INTERPRÉTATION

Les spectres de la méthylindanylamine, de la diméthylindanylamine, de l'éthylindanylamine et de la diéthylindanylamine sont comparables. Le groupe éthyle a un effet hyperchrome et légèrement bathochrome par rapport au groupe méthyle.

Il convient de rapprocher de ces spectres ceux de la méthylbenzylindanylamine, de la diindanylamine et de la méthyl-diindanylamine. On observe l'action chromogénique plus marquée du radical indanyle par rapport au radical benzyle.

Mais toutes ces amines, comparées aux indanylamines α -substituées à l'azote par un radical benzénique, sont peu chromogéniques dans l'ultra-violet. Elles sont incolores pour l'œil.

La phénylindanylamine, l'ortho-, la méta- et la paratolylindanylamine ont des spectres d'allure générale comparable. Une bande 3730-3820 semble être déterminée par la position du groupe méthyle dans le noyau benzénique. A peu près nulle pour l'ortho, elle est déjà marquée pour la méta, et s'accroît particulièrement pour la paratolylindanylamine. Il est à noter que, dans ces bases, le groupe méthyle est hypsochrome en ce sens qu'il recule l'absorption continue vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la phénylindanylamine ; mais, dans les dérivés méthylés o. m. et p. le groupe méthyle est hyperchrome en position para. Ley et Pfeiffer (*loc. cit.*), ont signalé une action analogue dans les méthyl-diméthylanilines.

Nous conférons à la molécule une action chromogénique nettement plus marquée, lorsque nous introduisons soit un nouveau groupe méthyle, dans le noyau benzénique avec la diméthyl-2-4-phénylindanylamine d'une part, soit un groupe méthyle ou éthyle à l'azote avec la N-méthyl N-phénylinda-

nylamine et la N-éthyl N-phénylindanylamine d'autre part. Ces trois bases ont des spectres d'absorption très voisins.

Nous observons que la méthylphénylindanylamine, base tertiaire, absorbe davantage que ses isomères les tolylindanylamines. Soulignons que le second groupe méthyle dans la xylindanylamine, a une action bathochrome marquée, bien que situé en ortho- par rapport à l'azote. Ley et Pfeiffer ont observé dans les o. méthyl et diméthyl diméthylanilines, une action hypsochromique du groupe méthyle dans cette position. Nous arrivons à des bases extrêmement chromogéniques dans l'ultra-violet mais encore incolores pour l'œil avec la diphenylindanylamine et la β -naphtyldiindanylamine. Cette dernière base, possède une remarquable fluorescence bleu-violet.

Nous passons aux bases colorées avec les ortho- méta- et paranitrophénylindanylamines, qui possèdent toutes trois une zone d'absorption dans le visible, très faible pour le dérivé méta-, forte pour le dérivé ortho- et plus accentuée encore pour le dérivé para- quoique déplacée de 200 Å. environ vers les plus courtes longueurs d'onde. Pour ces bases colorées dans le visible, nous avons utilisé les plaques panchromatiques V. R. Lumière qui sont sensibles jusqu'à $\lambda = 7000 \text{ Å}$.

Dans cette série de bases, les spectres d'absorption permettent de différencier facilement les dérivés ortho-, méta- et paranitrés alors que la différenciation est plus difficile pour les dérivés méthylés.

CONCLUSIONS

En résumé cette étude nous montre :

Du point de vue réfractométrique, une exaltation de la R. M. tout à fait imprévue dans les anilines substituées à l'azote par un radical indanyle, telle que la phénylindanylamine, la métatolylindanylamine et la xylindanylamine

alors que la R. M. de la méthylaniline, de l'éthylaniline et de l'orthotolylméthylaniline, par exemple, ont des valeurs normales en adoptant l'incrément de Brühl pour l'atome d'azote d'amine secondaire arylique. Si les anilines sont substituées à la fois par un radical indanyle et par un radical aliphatique, la R. M. des bases tertiaires reprend une valeur normale, toujours avec l'incrément de Brühl pour l'azote d'amine tertiaire arylique.

Du point de vue absorptiométrique, le groupe indanyle est moins actif que le groupe phényle, mais possède cependant une action chromogénique plus marquée que le radical benzyle. On peut ainsi prévoir que le radical indanyle pourra être avantageusement substitué au radical benzyle dans les nombreuses bases utilisées actuellement dans l'Industrie des Colorants. C'est ce que nous nous proposons de vérifier prochainement.

Le radical hydrocarboné est chromogéniquement plus actif lorsqu'il est substituant à l'azote dans la phénylindanylamine que lorsqu'il est substituant au carbone dans le noyau benzénique. Nous devons rapprocher cette observation de celle faite par Carnichel et Bayrac⁽¹⁾ sur les indophénols.

L'examen des spectres d'absorption permet dans cette série, de différencier des isomères ortho-, méta- et para- substitués dans le noyau benzénique; cette différenciation est pénible pour le substituant méthyle, extrêmement facile au contraire pour le substituant nitro. Le substituant en para- a une action hyperchromique par rapport aux substituants ortho- et méta-.

L'examen de la xylindanylamine, de la N-éthyl-N-phénylindanylamine et de la N-méthyl-N-benzylindanylamine, trois isomères, donne des spectres dont la comparaison est particulièrement suggestive quant à l'action chromogénique du noyau benzénique soudé directement à l'azote.

Certains auteurs, ont cherché une corrélation entre les

(1) *C. R.* (1901), t. CXXXII, p. 485.

R. M. et les spectres d'absorption. A une dépression de la R. M. correspondrait une absorption moins grande que celle observée sur un corps à R. M. normale ou exaltée (incréments pour l'azote de Brühl). Dans notre série, nous ne pouvons tirer une conclusion du même ordre. En effet les phénylindanylamine substituées par un ou deux radicaux méthyles dans le noyau benzénique ont une R. M. nettement exaltée alors que la N-méthyl-N-phénylindanylamine et la N-éthyl-N-phénylindanylamine ont une R. M. conforme à la calculée et cependant ces dernières sont plus chromogéniques que les bases secondaires. Il est prématuré, semble-t-il, de tirer une relation entre ces deux propriétés avant de posséder une base expérimentale plus étendue, dans les séries voisines. C'est dans cette direction que nous poursuivons cette étude.

CINQUIÈME PARTIE

ACTION DES HYDRACIDES SUR L'INDÈNE

Les hydracides se combinent avec une facilité variable aux dérivés éthyléniques ; l'acide iodhydrique se fixe le plus facilement, les acides bromhydrique et chlorhydrique plus difficilement, l'ordre inverse étant vrai pour les additions d'halogènes.

Cette différence de combinaison ne dépend pas seulement de la nature de l'hydracide mais encore de celle du dérivé éthylénique employé, car on a observé que, même pour différents isomères, la fixation peut être plus ou moins facile pour un seul et même hydracide. Sur cette dernière propriété est basée, pour certains corps, une séparation d'isomères. Ainsi le β -hexylène absorbe l'acide chlorhydrique de l'acide fumant déjà à température ordinaire, tandis que son isomère l' α -hexylène ne le fixe qu'à 100° ; les heptylènes se comportent de la même façon ⁽¹⁾.

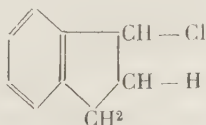
D'après les règles de Markownikow : 1° pendant la fixation d'hydracide sur un hydrocarbure non symétrique, l'halogène se fixe sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire sur celui qui se trouve plus sous l'influence d'autres carbones ⁽²⁾ ; 2° dans l'addition des hydracides au chlorure d'éthylène, de propylène et autres analogues, l'halogène se combine toujours à l'atome de carbone possédant déjà un

⁽¹⁾ SCHORLEMER, *A.* (1873), 166, 177 ; SCHORLEMER et MORGAN, *A.* (1875), 177, 305.

⁽²⁾ MARKOWNIKOW, *A.* (1870), 153, 256.

halogène ⁽¹⁾, on peut prévoir jusqu'à une certaine mesure, dans les cas simples, la position que chacun des atomes de l'hydracide prendra dans la molécule éthylénique. Mais ni l'une ni l'autre de ces règles ne sont générales et il existe des exceptions à ce sujet. Le 1-iodopropylène $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{I}$ préparé par Michæel ⁽²⁾ par fixation d'acide iodhydrique sur le propylène, se trouve en contradiction avec la première règle et le 1,2-bromure d'éthylène de Reboul ⁽³⁾ $\text{CH}^2\text{Br—CH}^2\text{Br}$ obtenu par action de l'acide bromhydrique sur le bromure d'éthylène, contredit la seconde. Pour ces exceptions on peut dire que la position de l'halogène dans la molécule est surtout influencée par les conditions expérimentales de fixation des hydracides. Ainsi le bromure d'allyle sous l'action de l'acide bromhydrique se transforme exclusivement en 1,3-bromure de triméthylène à -20° ⁽⁴⁾ tandis qu'à température plus élevée il se forme en outre du 1,2-bromure de propylène ⁽⁵⁾.

Dans la littérature on ne trouve décrite que l'action de l'acide chlorhydrique sur l'indène, effectuée en 1911 par Weissgerber ⁽⁶⁾. Cet auteur démontrait que l'halogène dans le chlorhydrate d'indène obtenu était fixé au carbone soudé au noyau benzénique :



Un cas analogue est la formation de l'acide α -bromohydrocinnamique $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CHBr—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$ à partir de l'acide cinnamique ⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ MARKOWNIKOW, *A.* (1870), 153, 257.

⁽²⁾ MICHAEL, *J. pr.* (1899), 60, 446.

⁽³⁾ REBOUL, *J.*, (1872), 304.

⁽⁴⁾ ERLÉNMYER, *A.* (1879), 197, 180.

⁽⁵⁾ REBOUL, *A. ch.* (1878) [5], 14, 487.

⁽⁶⁾ WEISSGERBER, *B.* (1911), 44, 1442.

⁽⁷⁾ ERLÉNMEYER, *B.* (1880), 13, 304.

L'indène fixe l'acide bromhydrique avec une facilité bien plus grande que l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons montré dans une communication faite à l'Académie des Sciences ⁽¹⁾. Mais alors qu'on peut obtenir le chlorhydrate d'indène sous forme de liquide incolore, à point d'ébullition déterminé, le bromhydrate n'est pas stable à la rectification : il se décompose partiellement en acide bromhydrique et en polymères de l'indène. Nous verrons plus loin que déjà l'acide chlorhydrique provoque une faible polymérisation de l'indène sous l'influence de la température, mais elle est insignifiante par rapport à celle provoquée par l'acide bromhydrique.

L'acide iodhydrique se combine avidement à l'indène, à basse température, pour former l'iodhydrate d'indène, corps éminemment instable, se décomposant sous l'action d'une faible élévation de température avec élimination tumultueuse de tout son hydracide et polymérisation totale de l'indène.

L'action des hydracides sur les dérivés éthyléniques est accompagnée de phénomènes secondaires, dans bien des séries ; alors que, dans la série indénique, nous observons une polymérisation, on a observé dans d'autres séries également le phénomène inverse. Notamment dans la série terpénique certains systèmes bicycliques voient leurs noyaux se rompre par l'acide chlorhydrique ; en particulier le pinène donne ainsi du chlorhydrate de dipentène ⁽²⁾, et toutes les observations faites avec l'acide chlorhydrique se trouvent naturellement amplifiées lorsqu'on passe aux acides bromhydrique et iodhydrique.

Malgré l'instabilité du bromhydrate et de l'iodhydrate d'indène obtenu, nous avons montré que la formation de ces deux halogénures est cependant quantitative, et nous avons

⁽¹⁾ COURTOT et DONDELINGER, *C. R.* (1924), 4, 179, p. 1168.

⁽²⁾ BERTHELOT, *J.* (1852), 622 ; FLAWITSKY, *C.* (1880), 757 ; WALLACH, *A.* (1887), 239, 8.

apporté également la démonstration que les halogènes correspondants se fixent aussi en α dans la molécule indanique tout comme le chlore dans le chlorhydrate d'indène, ce qui ne pouvait pas être prévu par les règles mentionnées précédemment.

Dans les deux nouveaux halogénures d'indane nous possédons de nouveaux moyens de synthèse de dérivés indaniques. Avec le chlorhydrate d'indène ils forment une série de réactifs à réactivité croissante, permettant de réaliser aisément les synthèses classiques et variées, ayant les halogénures comme point de départ.

Notons également que l'acide fluorhydrique se classe, ici encore, à part des autres hydracides. Il agit sur l'indène à la façon de l'acide sulfurique, c'est-à-dire qu'il le polymérise à l'état de paraindène, tétramère de l'indène.

Ce rapprochement entre l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique résulte déjà, à des points de vue fort différents, des études de la neutralisation de ces acides par différentes bases par M. Guntz ⁽¹⁾ et de la mesure du degré de dissociation électrolytique, γ , des acides à la concentration de 1/10 équivalent électrochimique à la température de 25°; dans ces conditions, pour les acides chlorhydrique bromhydrique et iodhydrique $\gamma = 90$ o/o, alors que pour l'acide sulfurique $\gamma = 20$ o/o seulement et pour l'acide fluorhydrique $\gamma = 9$ o/o.

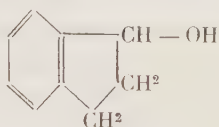
Action de l'acide chlorhydrique sur l'indène.

En faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans de l'indène, refroidi par un mélange réfrigérant, Weissgerber ⁽²⁾ a montré que la quantité presque théorique d'acide chlorhydrique se trouve fixée. La rectification du produit de réaction au vide, lui a fourni l' α -chlorohydrindène, avec un rendement de 86 o/o, distillant à 105° sous 22 mm., sous

⁽¹⁾ A. GUNTZ, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1884.

⁽²⁾ WEISSGERBER, (1911), 44, 1445.

forme de liquide incolore, fumant faiblement à l'air et ayant beaucoup de ressemblance avec le chlorure de benzyle. A cause de la grande facilité avec laquelle il se combine déjà à l'eau de l'atmosphère, Weissgerber ne l'a pas analysé ; il démontrait la position du chlore dans la molécule en le transformant en α -hydroxyhydrindène obtenu avant lui par une voie très différente ; la position de l'hydroxyle dans ce dernier était parfaitement bien établie. Kœnig⁽¹⁾ préparait en effet cet alcool par oximation de l' α -hydrindone, réduction de l'oxime, et traitement de l'indanylamine obtenue par le nitrite de soude en présence d'acide chlorhydrique ; l'indanol qui en résultait fondait à 54°-54°5 et distillait à 220° en se décomposant avec départ d'eau. Le chauffage, à 60°, de l' α -chlorohydrindène, avec une solution de carbonate de potasse pendant 4 heures, conduisait Weissgerber (*loc. cit.*) au même α -hydroxyhydrindène bouillant à 128° sous 12 mm. et cristallisant au refroidissement ; ces cristaux



fondent à 54° comme ceux de Kœnig. L'identité parfaite de ces deux corps établit nettement que l'halogène est fixé en α dans le chlorhydrate d'indène. Nous détaillons cette démonstration, car elle va servir de base à celle que nous donnerons plus loin sur la position des halogènes dans le bromhydrate et l'iodhydrate d'indène.

Nous avons répété la préparation du chlorhydrate d'indène donnée précédemment. Nous faisons passer un courant rapide de gaz chlorhydrique sec dans de l'indène refroidi à 0°, température à laquelle cet hydrocarbure est encore liquide, puis peu à peu, nous abaissons la température

(1) KœNIG, (1893), 275, 341.

à -18° par un mélange de glace et de sel ; en évitant toute trace d'humidité pendant toute la durée de l'opération nous avons obtenu des rendements de 95-97 o/o en chlorure d'indène pur ; il donne à l'analyse le résultat suivant :

Subst. = 0,2224 g. ; AgCl = 0,2098 g.
 C^9H^9Cl Calculé Cl o/o = 23,24 Trouvé = 23,3

Toutes les synthèses d'amines, décrites dans ce travail, peuvent être effectuées avec du chlorure d'indane fraîchement préparé dans les conditions indiquées, mais il est absolument inutile de le soumettre à une rectification, puisque cette dernière provoque une polymérisation partielle. Une fois l'indène saturé d'acide chlorhydrique, à basse température, il suffit d'éliminer l'excès d'hydracide au vide à température ordinaire (29 g. d'indène absorbent habituellement 4 à 5 dg. d'acide chlorhydrique en plus de la quantité théorique ; cet hydracide n'est retenu que par solubilité dans le mélange).

Dans toutes les rectifications de chlorure d'indane il reste une faible quantité d'une huile brune passant au-dessus de 200° sous vide. Ce produit, collectionné de plusieurs rectifications, a été soumis lui-même à la distillation ; il bout vers 217° sous 14 mm. et il passe sous forme de liquide visqueux, jaune pâle, marqué d'une très nette fluorescence violette. C'est un polymère de l'indène, et nous aurons l'occasion d'y revenir dans la préparation du bromhydrate d'indène. La rectification du chlorhydrate d'indène est donc accompagnée d'une faible décomposition avec départ d'hydracide, donnant lieu à une polymérisation de l'indène mis en liberté ; mais nous verrons que la polymérisation est très faible par rapport à celle rencontrée avec les autres halogénures d'indane.

En passant, nous signalons quelques propriétés intéressantes du chlorhydrate d'indène, que nous avons eu l'occasion d'observer. C'est un produit instable qu'il est bon de ne jamais préparer d'avance comme terme de synthèse ; il est avantageux de s'en servir dès sa préparation. Il se décompose

en effet lentement, même en flacons bien bouchés. Il abandonne son acide chlorhydrique peu à peu complètement ; l'indène libéré se polymérise. Un chlorure conservé en flacon bouché pendant plusieurs mois, s'est transformé intégralement en résine rouge avec dégagement progressif de l'hydracide. Une autre échantillon reste apparemment inaltéré pendant plusieurs mois, puis brusquement le bouchon se trouve projeté par suite d'une pression existant dans le flacon, et ce dernier crachait des torrents d'acide chlorhydrique en même temps qu'une masse gommeuse, rougeâtre, très volumineuse ; c'est probablement dans ce cas du paraindène.

Action de l'acide bromhydrique sur l'indène.

L'acide bromhydrique sec se fixe très rapidement sur l'indène, refroidi à -18° , pour former le bromhydrate d'indène, qui se présente sous forme d'une liqueur brun-rouge, limpide.

Dans une de nos opérations 29 g. d'indène ont fixé 22 g. d'acide bromhydrique, au lieu de 20 g. exigés par la théorie, pour la saturation de la double liaison indénique (on opère la fixation comme dans le cas de l'acide chlorhydrique).

Lorsqu'on rectifie le produit ainsi obtenu, après avoir éliminé l'excès d'hydracide au vide, il passe quelques gouttes d'indène comme tête de rectification, puis à 101° - 102° sous 14 mm. distille un liquide incolore très mobile, très réfringent. La température monte ensuite à 217° , et il passe alors sous 14 mm. l'huile jaune avec fluorescence violette, mentionnée dans la préparation du chlorhydrate d'indène, et que nous caractériserons plus loin.

Les $3/4$ environ du produit de la bromhydratation passent à 101° - 102° , le restant étant des polymères de l'indène P. E. 217° sous 14 mm.

La portion 101° - 102° sous 14 mm. présente $d_4^{15} = 1,147$.

Au dosage cette même portion donne un grand déficit en brome :

Subst. = 0,2017 g. ; AgBr = 0,0891 g.
C⁹H⁹Br Calculé Br/o = 40,6 Trouvé = 18,8.

Ces chiffres impliquent un bromhydrate très impur, et il est très probable que ce produit est un mélange de bromhydrate et d'indène. C'est ce qui résulte également de sa nouvelle rectification. En rectifiant cette portion (101°-102°) une deuxième fois, il passe une tête importante d'indène, à 70° sous 14 mm., puis le produit bout normalement à 101°-102° et il reste une résine incolore devenant jaune à la longue. A une troisième rectification de la nouvelle portion 101°-102° obtenue, le même phénomène se répète.

De ces faits, il résulte, que le bromhydrate d'indène est un produit instable et qu'il est impossible de l'obtenir pur par rectification sous ce vide.

Mais il n'est pas moins vrai qu'il se forme avec des rendements quantitatifs. En effet, devant l'impossibilité de lui attribuer un point d'ébullition comme à toute entité chimique liquide, nous avons démontré son existence en nous servant de lui immédiatement comme agent de synthèse.

Nous avons vu avec quelle facilité le chlorhydrate d'indène se condense intégralement avec les amines aromatiques. On pouvait prévoir que cette condensation aurait lieu encore plus rapidement avec le bromhydrate d'indène, et instantanée qu'elle était avec le chlorhydrate à 0°, elle devait l'être de même, à température plus basse encore, avec le premier.

L'expérience a vérifié cette prévision.

12 g. d'indène refroidis à — 18° environ ont absorbé 10 g. d'acide bromhydrique au lieu de 8,3 g. exigés par la théorie, l'excès d'acide bromhydrique étant éliminé au vide, il en reste encore 8,3 g. fixé sur l'indène. Le bromhydrate se présente alors sous forme de liquide jaune pâle, fumant fortement à l'air et ayant l'odeur du chlorure d'indane, mais bien plus piquante encore.

19,9 g. de ce bromhydrate refroidis à -10° , sont versés dans 21,6 g. d'orthotoluidine fraîchement rectifiée et refroidie également à -10° . On agite vivement tout en maintenant le mélange dans le bain réfrigérant. Après quelques secondes il y a brusque prise en masse jaune, avec grand dégagement de chaleur.

Après 15 minutes de repos à -10° , le dégagement de chaleur est fini et on abandonne le produit encore 15 autres minutes à température ordinaire, pour laisser la réaction s'achever. En ajoutant de l'éther anhydre au produit de réaction on obtient une solution rose et un dépôt blanc de cristaux de bromhydrate d'orthotoluidine. Essoré, lavé à l'éther anhydre et séché au vide, il pèse 19 g. au lieu de 18 g. 95 exigés par la théorie pour un réaction intégrale.

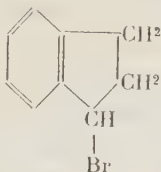
La solution étherée, lavée à l'eau, donne dans les deux premières eaux de lavage après neutralisation au carbonate de soude quelques décigrammes d'orthotoluidine non attaquée. La troisième et la quatrième solution de lavage ne donne déjà plus aucun précipité au nitrate d'argent, ce qui prouve que tout le bromhydrate est entré en réaction, car il est très hydrolysable.

En agitant la solution étherée du produit de réaction avec de l'acide chlorhydrique à 10 o/o jusqu'à épuisement, comme nous l'avons décrit dans la préparation de nos bases, on obtient des solutions chlorhydriques desquelles cristallise par neutralisation de l'indanylorthotolylamine. Nous avons isolé ainsi 16 g. 6 de cette base ce qui correspond à un rendement de 74 o/o par rapport à la théorie.

La base ainsi préparée a été identifiée avec celle obtenue à partir du chlorure d'indane ; elle présente le même point de fusion de 70° - 71° , et le mélange des deux ne fait subir à ce point de fusion aucune dépression.

Outre la démonstration de l'existence du bromhydrate d'indène qu'apporte cette synthèse, elle fixe aussi la position de l'halogène dans cet halogénure d'indane ; comme le

chlore, le brome se fixe en α dans la molécule indénique. C'est ce qu'indique la formule suivante :



Malgré sa grande instabilité nous avons fait la cryoscopie du bromhydrate d'indène ; elle nous a fourni le nombre presque théorique pour son poids moléculaire.

Cryoscopie dans le benzène.

Subst. = 1.1867 g. ; Dissolv. = 32.8647 g. ; Abaiss. = 0°92 ;
 Constante moléc. = 5°07.

Poids moléculaire : C^9H^9Br Calculé = 197 ; Trouvé = 199.

Le bromhydrate d'indène possède les propriétés du chlorure d'indane mais à un état de grande exagération, quant à sa conservation. Préparé comme nous l'avons décrit, il est d'abord limpide, de couleur jaune pâle, mais il devient rapidement opalescent en se décomposant progressivement.

Nous avons soumis la portion bouillant vers 217° sous 14 mm., mentionnée précédemment dans les rectifications des chlorhydrate et bromhydrate d'indène, à une caractérisation qui cependant ne nous permet pas de tirer une conclusion certaine sur sa nature.

N'ayant que relativement peu de ce produit à notre disposition il ne nous était pas possible d'isoler une substance absolument pure, recueillie à point fixe à la rectification ; celle que nous avons étudiée, était recueillie au vide entre 213°-217° sous 14 mm.

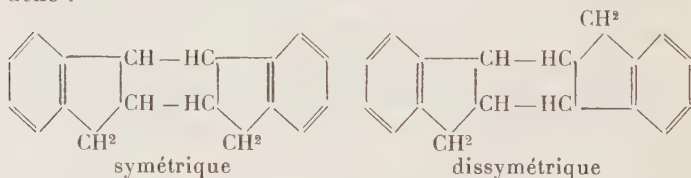
Le dosage des halogènes, effectué par la méthode Liebig sur cette portion, indique leur absence complète. Pendant la calcination du produit avec la chaux vive, il distillait de

l'indène en quantités notables, par rapport au produit mis en œuvre. Ceci indique déjà que nous sommes en présence d'un polymère de l'indène, et sa dépolymérisation a été provoquée par la chaux vive.

L'analyse élémentaire de l'huile ($E = 213^0-217^0$ sous 14 mm.) ne nous donnait que des nombres très approchés de la valeur théorique du diindène que Weissgerber (1) a préparé, en chauffant de l'indène avec de l'acide acétique cristallisable, pendant 10-24 heures au réfrigérant ascendant. Par distillation fractionnée il en isole un produit bouillant à 235^0-245^0 sous 16 mm., sous forme d'huile faiblement jaune, qui se concrète au repos en amas cristallins.

La combinaison, recristallisée dans l'acide acétique cristallisable, fond à l'état pur à 51^0 ; elle est très soluble dans la plupart des solvants sauf l'acide acétique cristallisable et l'alcool dilué. — Cet auteur a montré également que l'indène chauffé pendant 15 h. au réfrigérant ascendant avec de l'acide phosphorique à 50 o/o cristallise immédiatement au refroidissement en diindène.

Weissgerber ne précise cependant pas s'il se trouve en présence de la forme symétrique ou dissymétrique du diindène :



Analyse. — Subst. = 0,2423 g. ; CO^2 = 0,8207 g. ; H^2O = 0,1549 g.

$\text{C}^{18}\text{H}^{16}$	Calculé	C o/o = 93,1	H o/o = 6,9
	Trouvé	C o/o = 92,4	H o/o = 7,1.

Cryoscopie dans le benzène. — Subst. = 0,1774 g. ; Dissolv. = 32,8978 g. ; Abaiss. = 0^012 .

Poids moléculaire $\text{C}^{18}\text{H}^{16}$ Calculé = 232 Trouvé = 228.

(1) WEISSGERBER (1911), 44, 1438.

Nous n'avons pas pu faire cristalliser notre produit comme Weissgerber, et de plus, il présente un point d'ébullition d'environ 20° plus bas que le diindène obtenu par cet auteur.

Nous pouvons dire seulement qu'il y a bien là un polymère de l'indène, puisque par dépolymérisation avec la chaux vive il redonne de l'indène, mais tout nous porte à croire que c'est un diindène isomère de celui obtenu par Weissgerber.

Action de l'acide iodhydrique sur l'indène.

L'acide iodhydrique est absorbé bien plus avidement par l'indène, à basse température, que l'acide bromhydrique, pour donner quantitativement de l'iodhydrate d'indène.

L'hydracide nécessaire à cette opération a été préparé par la méthode classique de décomposition de l'eau par l'iode et le phosphore rouge (1):

Dans une cornue de 250 cm³ de capacité on introduit 3 g. de phosphore rouge, 60 g. d'iode en paillettes et on verse par-dessus 45 g. de solution d'acide iodhydrique $d=1,7$; on mélange le tout par agitation. Après quelques instants déjà, le dégagement d'acide iodhydrique commence lentement; on fait traverser au gaz un tube large, contenant du coton de verre imprégné de phosphore rouge pour retenir les vapeurs d'iode, puis il est séché dans un tube rempli d'iodure de calcium anhydre. De là il passe dans un tube à boule plongeant jusqu'au fond d'un rectificateur contenant l'indène, et refroidi à — 18°; le tube abducteur du rectificateur est en relation avec un laveur contenant une solution de potasse concentrée pour absorber l'excès d'hydracide.

Il suffit de chauffer la cornue à 80°-90° au bain-marie pour obtenir un dégagement régulier et continu d'acide iody-

(1) MEYER, *B.* (1887), 20, 3381.

drique. Dès qu'il passe dans l'indène, ce dernier se colore en jaune orangé, et cette teinte se fonce de plus en plus au fur et à mesure que l'hydracide se fixe. Celui-ci est absorbé intégralement, quelle que soit la vitesse avec laquelle il se dégage, tandis que dans les chlorhydratations et bromhydratations, une partie du gaz passe dans l'indène sans être absorbé, lorsque la vitesse du courant gazeux est trop grande; ce phénomène est surtout très marqué pour l'acide chlorhydrique. L'acide iodhydrique a une très grande solubilité à -18° dans l'iodhydrate formé.

Dans une première expérience 11,84 g. d'indène ont absorbé, dans 20-25 minutes, 21 g. d'acide iodhydrique au lieu de 13 g. exigés par la théorie pour la saturation de la double liaison éthylénique; la solution était alors saturée d'hydracide et celui-ci passait inabsorbé.

L'iodhydratation est accompagnée d'une très notable augmentation de volume et on obtient un liquide très dense, de couleur brun-rouge.

A température ordinaire, l'excès d'hydracide absorbé se dégage très rapidement, et on aide à son départ en faisant le vide dans le rectificateur muni d'une rentrée d'air.

On constate que le produit devient alors de plus en plus foncé et ce changement de couleur provient d'une oxydation, par l'air, accompagnée d'une mise en liberté d'iode. Déjà après quelques minutes d'un bon vide, tout l'excès d'acide est éliminé, et il reste encore 12,95 g. d'acide iodhydrique fixé au lieu de 13 g. exigés théoriquement.

En essayant de rectifier ce produit au vide, on remarque qu'un faible chauffage déjà, fonce sa couleur de plus en plus, et la fait passer du brun-rouge au brun-noir. Un chauffage modéré provoque brusquement des torrents d'acide iodhydrique accompagnés d'un très grand dégagement de chaleur. Le liquide mousse et déborde dans le rectificateur récepteur; il est transformé complètement en résine noire, brune par transparence.

Ceci démontre suffisamment l'instabilité de l'iodhydrate d'indène; elle est bien plus grande que celle du bromhydrate, puisque celui-ci ne se décompose qu'à 60 o/o environ pendant sa rectification. Déjà à température ordinaire l'iodhydrate d'indène abandonne peu à peu son hydracide complètement en laissant la même résine brun-noire que celle obtenue pendant son essai de rectification.

En effectuant la même synthèse qu'avec le bromhydrate nous avons montré l'existence de l'iodhydrate d'indène, malgré qu'il soit extrêmement instable.

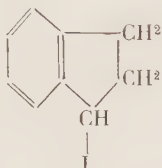
Dans une nouvelle opération 12,2 g. d'indène pur ont absorbé, à -18° , 15 g. d'acide iodhydrique au lieu de 13,46 g. exigés par la théorie. En éliminant l'excès d'hydracide, retenu par solubilité, au vide et en atmosphère d'hydrogène sec, il reste encore 13,5 g. d'acide fixé, c'est-à-dire la quantité théorique aux erreurs de pesées près. Cette fois la couleur de l'iodhydrate d'indène ne s'est pas foncée ce qui prouve que c'est bien l'air qui altère le produit, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut.

Il y a lieu de remarquer que dans toutes nos expériences il est resté fixé la quantité théorique d'acide iodhydrique après élimination de l'excès. Voici encore quelques chiffres de différentes expériences : 11,87 g. d'indène ont absorbé 14,5 g. d'acide iodhydrique au lieu de 13,1 g., et l'excès éliminé, il reste encore exactement 13,1 g. d'hydracide fixé. — 4,94 g. d'indène ont absorbé 7 g. d'acide iodhydrique au lieu de 5,4 g. exigés par la théorie; une fois l'excès éliminé, il reste encore 5,45 g. d'acide fixé.

Lorsque l'iodhydrate d'indène est débarrassé de son excès d'acide il se présente sous forme de liquide très dense, mais bien mobile cependant, de couleur rougeâtre. Il fume abondamment à l'air.

24,9 g. de cet halogénure refroidis à -10° , deviennent très visqueux à cette température; on y verse 21,9 g. d'orthotoluidine fraîchement rectifiée, refroidie également à -10° .

Immédiatement il y a cristallisation abondante et prise en masse complète, avec grand dégagement de chaleur, sans qu'on ait le temps de mélanger intimement les deux liquides par agitation. On malaxe la masse cristalline pour la rendre bien homogène et on traite exactement comme dans le cas de la condensation du bromhydrate d'indène avec l'orthotoluidine. On isole 23,8 g. d'iodhydrate d'orthotoluidine au lieu de 24 g. exigés par la théorie pour une réaction complète, et on obtient dans les conditions indiquées, avec le même rendement, la même indanylorthotolylamine, que celle résultant de la condensation du bromhydrate et du chlorhydrate d'indène avec l'orthotoluidine.



Comme dans les cas précédents il se déduit également de cette synthèse que l'atome d'iode est fixé en α dans la molécule indanique (formule ci-dessus).

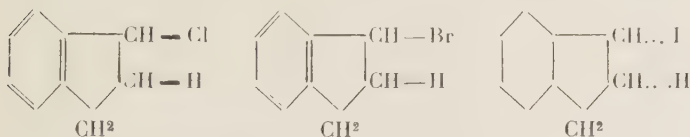
Il résulte clairement de la marche des condensations des trois halogénures d'indane avec l'orthotoluidine, que tous les trois se forment quantitativement par addition des hydracides correspondants sur la liaison éthylique de l'indène. La vitesse de fixation de l'acide iodhydrique est extrêmement grande et elle va en décroissant graduellement, mais rapidement cependant, de ce dernier à l'acide bromhydrique, et à l'acide chlorhydrique.

La stabilité des halogénures formés va au contraire en croissant rapidement de l'iodhydrate au chlorhydrate.

Il résulte de ces faits que les hydracides se fixent dans les trois cas et semble-t-il quantitativement, sur la double liaison indénique, mais les halogénures obtenus se scindent sous l'action de la chaleur, en indène et polymères et hydra-

cide et d'autant plus facilement que l'halogène a un poids atomique plus élevé. Nous observons dans les combinaisons de HCl, HBr et HI avec PH^3 des stabilités exactement inverses : PH^4I est cristallisé et très stable alors que PH^4Cl se dissocie fortement à température et pression ordinaire. PH^4Br possède des propriétés intermédiaires.

En considérant la grande différence de stabilité entre les trois halogénures, nous nous sommes demandé si les trois hydracides, ayant des affinités bien inégales pour la molécule indénique, étaient reliés par les mêmes liaisons à cette molécule ou si au contraire on pouvait schématiser les trois halogénures comme ceci :



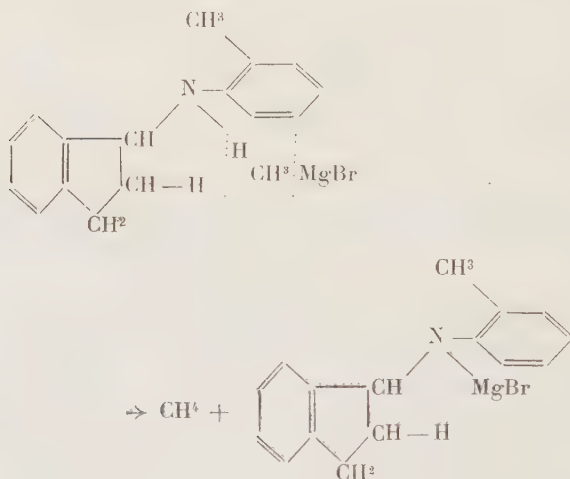
la grosseur et la continuité des traits étant fonction de la solidité de fixation des atomes au squelette hydrocarboné. Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse de la façon suivante :

Si l'hypothèse précédente est exacte, les trois indanylorthotolylamines résultant de ces trois halogénures, pourraient ne pas avoir les mêmes propriétés quant à l'hydrogène provenant de l'hydracide, malgré l'identité de leurs propriétés physiques; il pourrait en effet être fixé plus ou moins solidement, suivant que l'amine résulte de l'un ou de l'autre des halogénures d'indane, et il pourrait par suite présenter une mobilité différente aux réactifs de diagnose et de dosage des hydrogènes mobiles. En appliquant une des méthodes classiques de dosage du nombre d'hydrogènes mobiles dans les amines, il serait possible, qu'au lieu d'en trouver un seul, on en trouve deux.

Nous nous sommes adressé à la méthode classique propo-

sée par Tschugaëff ⁽¹⁾ pour le dosage du groupe hydroxyle, élaborée et étendue par Zerewitinoff ⁽²⁾ au dosage quantitatif des amines primaires et secondaires. Ces auteurs, de même que Sudborough et Hibbert ⁽³⁾ ont montré, que les iodures de méthyl- ou d'éthyl-magnésium réagissent à froid sur les hydrogènes aminiques de ces bases, en formant du méthane ou de l'éthane avec les résidus alcooliques des halogénures d'alcoylmagnésium. Du volume du carbure saturé dégagé, on déduit le nombre d'hydrogènes mobiles.

Dans le cas de l'indanylorthotolylamine, il se formera, en tout cas, au moins la réaction suivante avec le bromure de méthylmagnésium :

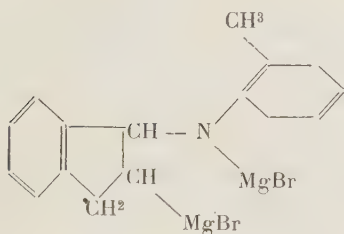


Mais si l'atome d'hydrogène résiduaire de l'hydracide était mobile, il pourrait, lui aussi, donner lieu à un dégagement de méthane, ce qui confirmerait l'hypothèse énoncée ; il se formerait alors le corps suivant :

⁽¹⁾ TSCHUGAEFF, *B.* (1902), 35, 3912.

⁽²⁾ ZERESVITINOFF, *B.* (1907), 40, 2023 et *B.* (1908), 41, 2237.

⁽³⁾ SUDBOROUGH et HIBBERT, *Chem. Soc.* (1904), 20, 165.



Nous avons préparé de l'iodure de méthylmagnésium dans l'oxyde d'amyle anhydre, d'après les indications de Zerewitinoff (*loc. cit.*) et dans l'appareil, indiqué pour ces dosages, nous l'avons fait réagir sur l'indanylorthotolylamine anhydre, provenant de l'iodhydrate d'indène ; cette base devrait contenir l'hydrogène résiduaire le plus mobile.

Malgré que tous les auteurs cités indiquent que la réaction se fait à froid pour les amines secondaires, l'iodure de méthylmagnésium ne donne pas la moindre réaction à température ordinaire avec l'indanylorthotolylamine. — Notons tout de suite que de toutes nos amines secondaires préparées, cette base ⁽¹⁾ est la seule qui présente cette anomalie ; toutes les autres dégagent déjà du méthane à froid au contact de l'iodure de méthylmagnésium, même la xylindanylamine. En chauffant la fiole de réaction vers 100°-120°, à l'aide d'un bain de paraffine, tout le méthane de l'indanylorthotolylamine se dégage. Mais nous n'obtenions pas de nombres constants en laissant l'air dans l'appareil au contact du magnésien. Au contraire, en éliminant et en remplaçant l'air par du méthane pur et sec, il y avait constance des résultats et nous obtenions un dégagement gazeux correspondant exactement à un seul hydrogène mobile aux erreurs d'expérience près. (Le méthane a été préparé par action du carbure d'aluminium sur l'eau ; celui-ci était un produit industriel impur, et le méthane formé pouvait contenir du siliciure d'hydrogène

(¹) Elle présente aussi un degré d'hydrolyse bien plus grand que ses isomères méta- et para-.

de même que de l'acétylène. Il a été débarrassé de ces impuretés, par passage dans un laveur à potasse pour retenir le siliciure d'hydrogène, et dans un laveur à chlorure cuivreux ammoniacal l'acétylène est retenu).

Dosage du nombre d'hydrogènes mobiles.— Subst = 0,1251 g.; Volume de CH_4 recueilli = 14 cm^3 5 à 20°; Press. barom. = 742 mm.

$\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{N}$ H mobiles : Calculé = 1,0; Trouvé = 1,06.

Ce résultat infirme l'hypothèse faite, quant à la mobilité de l'hydrogène résiduaire dans l'indanylorthotolylamine. Mais il n'infirme pas celle des liaisons différentes dans les trois halogénures eux-mêmes.

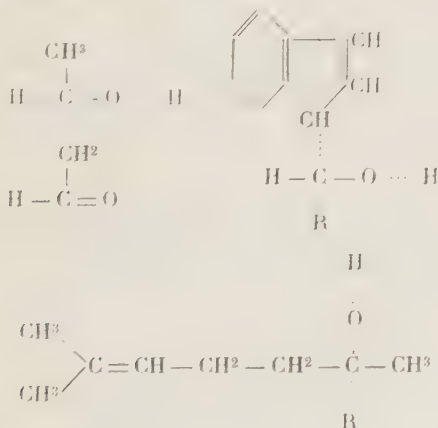
En effet, si nous avons trouvé une mobilité de l'hydrogène résiduaire dans l'indanylorthotolylamine, nous aurions pu conclure avec certitude à l'exactitude de l'hypothèse des liaisons différentes. Par contre l'absence de mobilité de cet hydrogène n'infirme pas cette hypothèse, car il est très probable, que, tant qu'existent dans la molécule d'halogénure les deux atomes de l'hydracide, ceux-ci s'influencent mutuellement, permettant à chacun d'eux de se maintenir fixé seulement labilement sur la double liaison. Mais une fois que l'halogène est éliminé par substitution, cette influence disparaît, et l'hydrogène retombe dans l'état des liaisons normales existant entre le carbone et l'hydrogène dans les carbures saturés.

Nous avons vérifié que c'est bien l'hydrogène aminique qui réagit avec l'halogénure de méthylmagnésium, car par carbonatation et traitement par l'eau du magnésien obtenu, on régénère la base secondaire, l'indanylorthotolylamine.

Les phénomènes que nous venons de décrire sont à rapprocher : 1° de ceux connus depuis longtemps pour les aldols; 2° des propriétés que M. Courtot ⁽¹⁾ a découvertes au diméthylbenzofulvanol et au méthylphénylbenzofulvanol;

(¹) CH. COURTOT, *Thèse de Doctorat*, Nancy, pp. 56, 47 et 74.

3^o des observations que V. Grignard, et ses collaborateurs Escourou, Dubien et Chambret ont faites récemment sur quelques types d'alcools tertiaires. On sait, en effet, que les aldols régénèrent en partie leurs constituants à la distillation, que les benzofulvanols cités se scindent en aldéhyde ou cétone et indène, que certains méthylhepténols tertiaires subissent le dédoublement cétonique (¹). Cela tient vraisemblablement à ce que les affinités en jeu lors de la préparation de ces produits sont inférieures aux affinités normales (ou autrement disposées). Il conviendrait, pour tenir compte de ces propriétés, de représenter les formules de ces corps par les schémas suivants :



encore bien simplistes, mais traduisant mieux les propriétés de ces groupes de composés et constituant un acheminement vers des formules plus parfaites que nous permettront une connaissance précise des structures atomiques et la nature de l'affinité.

(¹) *C. R.*, 1923, t. CLXXVI, p. 1860 et *Bl.* 1924.

CONCLUSIONS

En résumé :

I. Nous avons montré que le chlorure d'indane réagit dès la température ordinaire avec un très grand nombre d'amines primaires et secondaires, aliphatiques, aromatiques ou mixtes pour former les bases indaniques correspondantes, avec élimination d'hydracide.

Ceci constitue une méthode simple et extrêmement générale de synthèse d' α -indanylamines substituées à l'azote par des radicaux aliphatiques ou aromatiques, ou les deux à la fois.

Tous les types des bases, obtenus ainsi et décrits dans ce travail, sont entièrement nouveaux.

Nous avons montré en outre que les indanylamines aliphatiques secondaires obtenues se laissent encore indanyler ou benzyler facilement.

Au cours de ces synthèses nous avons préparé les composés suivants, qui n'étaient pas encore connus :

1. Indanyl-N-méthylamine.
2. » -N-diméthylamine.
3. » -N-éthylamine.
4. » -N-diéthylamine.
5. » -N-méthyl-N-benzylamine.
6. Diindanylamine.
7. » -N-méthylamine.
8. Indanyl-N-méthyl-N-phénylamine.
9. » -N-éthyl-N- »
10. » -N-phénylamine.
11. » -N-orthométhylphénylamine.
12. » -N-méta »
13. » -N-para »
14. » -N-diméthyl-2-4-phénylamine.
15. » -N-orthonitrophénylamine.

16. Indanyl-N-métanitrophénylamine.

17. » -N-para »

18. » -N-diphénylamine.

19. » -N- α -naphtylamine.

20. Diindanyl- β -naphtylamine.

Comme nous l'avons décrit au cours de ce travail, le composé (19) n'a pu être purifié ni par cristallisation ni par distillation fractionnée et nous faisons toute réserve en ce qui concerne sa pureté.

II. En profitant de la grande mobilité de l'atome de chlore du chlorure d'indane nous avons élaboré une nouvelle méthode de synthèse, extrêmement simple, de l' α -indanylamine, qui avait été préparée avant nous par Kœnig, puis par Kipping et Hall, par voies très détournées et très longues.

III. De toutes les bases indaniques synthétisées, nous avons préparé les chlorhydrates et de quelques-unes les oxalates, et nous avons reconnu que ces sels sont des intermédiaires très commodes de purification de ces bases.

IV. Nous avons soumis les chlorhydrates à une étude chimico-physique pour déterminer leur degré d'hydrolyse et établir la constante d'affinité de toutes les bases dont ils sont issus.

Cette étude nous a permis en outre d'observer que :

A. Dans la série de l'indanylamine les radicaux méthyle et éthyle fixés à l'azote, diminuent toujours la constante d'affinité, à l'inverse de ce qui se passe dans la série de l'aniline, où le radical méthyle diminue et où le radical éthyle augmente au contraire la constante d'affinité.

La constante d'affinité devenant plus faible en passant de la benzylamine à l'indanylamine puis à l'aniline, il est très

probable que cet abaissement est dû aux structures : purement aromatique, hydroaromatique et arylaliphatique des bases en question.

B. La substitution d'un atome d'hydrogène aminique dans les bases soumises à l'étude par un radical indanyle, abaisse toujours la constante d'affinité de la base et diminue l'ionisation de celle-ci.

C. Dans le cas des dérivés isomères : ortho-, méta- et para-, la substitution du radical indanyle, tout en abaissant la constante d'affinité, ne change pas le classement relatif de ces dérivés; ceci est vrai pour les toluidines et tolylindanyl-amines et pour les nitranilines et nitrophénylindanyl-amines.

D. La substitution d'un radical méthyle en para dans la phénylindanylamine n'exerce que très peu d'influence sur la constante de la base, ce que Walker avait déjà observé sur d'autres amines.

V. L'étude réfractométrique des bases indaniques nous montre une exaltation imprévue de la réfraction moléculaire dans les anilines substituées à l'azote par un radical indanyle, même en adoptant l'incrément de Bruhl pour l'atome d'azote d'amine secondaire. Dans les anilines tertiaires, avec un radical indanyle, cette exaltation disparaît.

VI. L'étude absorptiométrique nous a permis de conclure que :

A. Le groupe indanyle est moins actif que le groupe phényle, mais possède cependant une action chromogénique plus marquée que le radical benzyle; ceci laisse prévoir que le radical indanyle pourra remplacer avantageusement le radical benzyle dans de nombreuses bases utilisées dans l'Indus-

trie des Colorants. — Signalons en passant, que l'action chromogénique dans cette série progresse dans le même sens que la constante d'affinité.

B. Le radical hydrocarboné est chromogéniquement plus actif, lorsqu'il est substituant à l'azote dans la phénylind-aniline, que lorsqu'il est substituant dans le noyau benzénique.

C. L'on peut différencier dans cette série les isomères ortho-, méta- et para-, différenciation pénible pour le substituant méthyle, mais extrêmement facile pour le substituant nitro.

D. La corrélation entre les réfractions moléculaires et les spectres d'absorption, énoncée par certains auteurs, a une base expérimentale insuffisante, l'étude des bases indaniques nous ayant fourni des résultats en contradiction manifeste avec elle.

VII. Par hydrogénation catalytique de l'indène en présence de noir de platine nous avons préparé l'hydrindène avec des rendements quantitatifs, et parmi les techniques très variées permettant la préparation de ce corps, c'est celle qui donne les meilleurs résultats ⁽¹⁾.

VIII. L'étude de l'action des hydracides sur l'indène nous a montré que, dans nos conditions expérimentales, alors que l'acide fluorhydrique polymérise l'indène en paraindène — comme le fait l'acide sulfurique — les acides bromhydrique et iodhydrique se fixent très avidement sur la double liaison indénique. Nous avons montré que les deux nouveaux halo-

⁽¹⁾ BORSCHÉ et POMMER *Ber.*, 1921, p. 102, obtiennent l'hydrindène avec de bons rendements par hydrogénation en présence de palladium colloïdal, mais la réaction est nettement plus longue qu'avec le platine.

génures : le bromhydrate d'indène et l'iodhydrate d'indène sont instables à la rectification mais qu'on peut néanmoins les utiliser avantageusement comme moyens de synthèse.

Nous avons démontré, en outre, que dans le bromure et l'iodure d'indane, les halogènes se fixent en α dans le noyau indanique.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 13 novembre 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. PETIT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 14 novembre 1924.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
PREMIÈRE PARTIE	
Indanylamine	11
Action de l'ammoniac aqueux sur le chlorhydrate d'indène	15
Action de l'ammoniac liquide sur le chlorhydrate d'indène	16
Diindanylamine	24
Indanylméthylamine.	26
Iodure de triméthylindanylamine.	28
Indanyldiméthylamine	29
Indanyléthylamine	31
Indanyldiéthylamine.	33
Diindanylméthylamine	36
Indanylbenzylméthylamine	38
DEUXIÈME PARTIE	
Indanylphénylamine.	40
Indanylorthotolylamine.	42
Indanylmétatolylamine	44
Indanylparatolylamine	46
Indanylxylylamine	48
Indanylméthylphénylamine	49
Indanyléthylphénylamine	51
Indanyldiphénylamine	52
Indanylorthonitrophénylamine	55
Indanylmétanitrophénylamine.	57
Indanylparanitrophénylamine.	59
Action du chlorure d'indane sur la di- et la trinitroaniline	62

	Pages
Indanyl- α -naphtylamine.	63
Diindanyl- β -naphtylamine	65
Action du chlorhydrate d'indène sur l' α aminoanthraquinone	67
Action du chlorhydrate d'indène sur les amines sulfonées.	67
Mobilité du CH ³ indanique.	68
Préparation de l'hydrindène par hydrogénation de l'indène par le noir de platine	69
Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'hydrindène	71

TROISIÈME PARTIE

Préparation des sels des bases indaniques	73
Méthode de dosage des sels d'amines	75
Chlorhydrates des bases indaniques et constantes d'affinité	77
Etude électrométrique des bases indaniques.	84
Méthode employée à la détermination des constantes d'affinité des bases indaniques	86
Partie expérimentale électrométrique	89
Oxalates des bases indaniques.	104

QUATRIÈME PARTIE

Etude optique des bases indaniques	107
Réfraction moléculaire	107
Tableau I : Résultats expérimentaux.	108
Spectres d'absorption	112
Tableau II : Courbes d'absorption.	113
Interprétation	122
Conclusions	123

CINQUIÈME PARTIE

Action des hydracides sur l'indène	126
Action de l'acide fluorhydrique sur l'indène	129
Action de l'acide chlorhydrique sur l'indène	130
Action de l'acide bromhydrique sur l'indène; bromhydrate d'indène	132
Action de l'acide iodhydrique sur l'indène; iodhydrate d'indène	137
Conclusions	146

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Le fer pur en métallurgie

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 13 novembre 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. PETIT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 14 novembre 1924.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

